

**Metastabile intermetallische Phasen
durch Niedertemperaturtransformationen
von Subhalogeniden**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Martin Kaiser (M.Sc.)
geboren am 18. November 1984 in Cottbus

eingereicht am 19.09.2014

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2010 bis September 2014 an der
Professur für Anorganische Chemie II der Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Ruck (Technische Universität Dresden)
Prof. Juri Grin (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden)

Datum der Verteidigung: 25.11.2014

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Ruck für die Bereitstellung des überaus interessanten Forschungsthemas und die wertvolle Unterstützung während meiner Promotionszeit. Dank Ihres entgegengebrachten Vertrauens genoss ich den Freiraum, mein Forschungsthema selbst zu formen und an den damit verbunden Herausforderungen von der Planung der präparativen Arbeiten bis hin zur Publikation der Forschungsergebnisse zu wachsen. Gleichzeitig halfen Sie mir in Diskussionen mit Ihren Ratschlägen und Ihren Anregungen, weitere Lösungsansätze zu finden.

Außerdem danke ich den wissenschaftlichen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises und den Mitdoktoranden, die mir in konstruktiven und zum Teil hitzigen Diskussionen mit ihren Vorschlägen und Ideen zur Seite standen. Das freundliche Arbeitsklima in unserem Arbeitskreis habe ich sehr geschätzt.

Ich möchte mich zudem vielfach für die sehr große Hilfe bedanken bei:

Dr. Alexey Baranov (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden), Dr. Anna Isaeva und M.Sc. Bertold Rasche (Anorganische Chemie TU Dresden) für die Durchführung und Interpretation der quantenchemischen Rechnungen.

Dr. Anna Isaeva (Anorganische Chemie TU Dresden) sowie Prof. Dr. Ute Kaiser und Dr. Dr. Wouter Van den Broek (Universität Ulm) mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für die HRTEM-Untersuchungen.

Dr. Ilka Kunert (Anorganische Chemie TU Dresden) für die thermischen Analysen.

Dr. Gudrun Auffermann (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden) für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Dr. Thomas Herrmannsdörfer, Richard Skrotzki und Rico Schönemann (Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf) sowie Dr. Walter Schnelle (MPI Chemische Physik fester

Stoffe Dresden) für die magnetischen und elektrischen Messungen und deren Interpretationen.

Dr. Ulrich Schwarz (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden) für die Raman-Spektroskopie.

Kerstin Zechel, Michaela Münch, Andrea Brünner und Gudrun Kadner (Anorganische Chemie TU Dresden) für die nette Zusammenarbeit im Labor.

Ganz besonders danke ich meiner Frau, Sandra, und meinem Sohn, Florian, die mir immer neue Kraft geben.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Forschungsstand.....	1
1.1	Niedertemperatursynthesen	1
1.2	Topochemie und die syntheseinduzierte Änderung der Eigenschaften eines Prekursors	3
1.3	Überblick über die Vielfalt intermetallischer Teilstrukturen in ternären Bismutsubhalogeniden mit Platingruppenelementen.....	7
2	Experimentelle Daten und Charakterisierungsmethoden.....	13
2.1	Präparation der verwendeten Flüssigkeiten	13
2.1.1	<i>n</i> -Hexan.....	13
2.1.2	Ethanol.....	13
2.1.3	<i>n</i> -Butyllithium-Lösung	13
2.2	Präparation der verwendeten Feststoffprekursoren durch Festkörper- reaktionen.....	13
2.2.1	Bi ₉ Rh ₂ I ₃	13
2.2.2	Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ mit geordneten Iodidobismutatschichten	14
2.2.3	Bi ₁₂ Rh ₃ Br ₂	14
2.2.4	Bi ₁₂ Rh ₃ Cl ₂	15
2.3	Synthesevorschriften zur reduktiven Behandlung der Feststoff- prekursoren	15
2.3.1	Nanostrukturiertes Bi ₃ Ni.....	15
2.3.2	Bi ₂₈ Ni ₂₅	16
2.3.3	Bi ₈ Ni ₈ Si _{0,5}	16
2.3.4	Bi ₈ Ni ₈ S	17
2.3.5	Bi ₄ Rh durch Niedertemperaturzersetzung von Bi ₉ Rh ₃ I ₃	18
2.3.6	Bi ₁₂ Pt ₃ I ₅ und Bi ₂ Pt(<i>hP9</i>)	18
2.3.7	Bi ₁₄ Rh ₃	18
2.4	Verwendete Analysenmethoden.....	19
2.4.1	Thermische Analyse	19
2.4.2	Chemische Analysen.....	19
2.4.3	Raman-Spektroskopie	20

2.4.4	Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	20
2.4.5	Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen	20
2.4.6	Einkristallröntgendiffraktometrie und Röntgenkristallographie	21
2.4.7	Pulverröntgendiffraktometrie.....	23
2.4.8	Quantenchemische Rechnungen	23
3	Dehalogenierung von Bismutsubhalogeniden mit eindimensionaler intermetallischer Teilstruktur	25
3.1	Reduktive Deiodierung von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$	25
3.1.1	Optimierung der Synthesemethode.....	25
3.1.2	Bestimmung richtungsabhängiger physikalischer Eigenschaften von nanoskaligem Bi_3Ni	29
3.2	Pseudomorphose von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$	31
3.2.1	$\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ — Kristallstruktur und Morphologie.....	32
3.2.2	Mechanismus der topochemischen Reduktion	36
3.2.3	Analyse der elektronischen Struktur und chemischen Bindung sowie der physikalischen Eigenschaften	39
3.3	Pseudomorphose von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ zu $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$	45
3.3.1	Teilweise Reduktion von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$	45
3.3.2	$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ — Kristallstruktur und Morphologie.....	49
3.3.3	Analyse der elektronischen Struktur und chemischen Bindung sowie der physikalischen Eigenschaften	57
3.4	Niedertemperaturzersetzung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$	66
3.4.1	Optimierte Synthesebedingungen für $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$	66
3.4.2	Die kalte Kristallisation von Bi_4Rh aus $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$	69
4	Topochemie an Bismutsubhalogeniden mit zweidimensionaler intermetallischer Teilstruktur und deren Niedertemperaturzersetzung.....	71
4.1	Das schichtartig aufgebaute Bismutsubhalogenid $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ als Feststoffprekursor.....	71
4.1.1	Optimierung der Synthese von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ auf der Grundlage thermischer Analysen	71
4.1.2	Die geordnete Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$	74

4.2	Topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ in das Bismutsubhalogenid	
	$\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$	77
4.2.1	Temperaturabhängige Reaktionen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit <i>n</i> -Butyllithium	77
4.2.2	Die topochemische Transformation von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ zu $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$	78
4.2.3	Modell der lokalen Neuordnung der ${}^2_{\infty}[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze	86
4.2.4	Vergleich der Ladungen der ${}^2_{\infty}[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze und der elektronischen Strukturen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$	89
4.3	Niedertemperatursynthese von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ durch Zersetzung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$	91
4.3.1	Die kalte Kristallisation von metastabilem $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$	91
4.3.2	Neubestimmung der Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ und Analyse der chemischen Bindungen	92
5	Topochemische Austauschreaktion im dreidimensionalen inter- metallischen Netzwerk von Bismutsubhalogeniden	97
5.1	$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ als Feststoffprekursor	97
5.1.1	Synthese von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ durch Festkörperreaktion	98
5.1.2	Reaktivität von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ gegenüber dem Reduktionsmittel <i>n</i> -Butyllithium	99
5.2	Darstellung und topochemische Reaktion des neuen Subchlorids $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$	100
5.2.1	Synthese von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ auf Basis thermischer Analysen	100
5.2.2	Topochemische Umwandlung des Subchlorids $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ in das metastabile Bismutid $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$	103
5.2.3	Vergleich der elektronischen Strukturen der Strukturfamilie $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{X}_2$ (<i>X</i> = Bi, Br, Cl)	107
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Quellenverzeichnis	115
	Abkürzungsverzeichnis	125
	Abbildungsverzeichnis	127
	Tabellenverzeichnis	135

Publikationen	137
Anhang	139
Versicherung.....	197
Erklärung.....	197

1 Motivation und Forschungsstand

Maßgeschneiderte Eigenschaften von Funktionsmaterialien sind ein fundamentaler Aspekt für die Technologien unserer Gesellschaft und deren Weiterentwicklung.

Eine breite Palette an Materialien mit individuellen physikalischen Eigenschaften wird benötigt, um den gesellschaftlichen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts und insbesondere den immer komplexer werdenden industriellen Anforderungen gerecht zu werden. Hierunter zählen u. a. die Schonung von Umweltressourcen, die Energiegewinnung und -speicherung oder auch die weitere Verkleinerung von Fertigungsmaßstäben in der Halbleiterindustrie.

Die Herstellung solcher Funktionsmaterialien mit herausragenden Eigenschaften stellt hohe Ansprüche. In diesem Zusammenhang bilden die Modifizierung bestehender Synthesestrategien und die Entwicklung neuartiger Synthesewege die grundlegende Voraussetzung für Innovation. In den bis dato angewandten Synthesemethoden werden die benötigten Materialien zumeist von Grund an neu aufgebaut, wobei der Zugang zu ihnen durch die Gesetzmäßigkeiten der Natur — beispielsweise die thermodynamische Stabilität einer Verbindung — begrenzt wird.

Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist es, eine Strategie zur postsynthetischen Umwandlung und Modifizierung bereits vorhandener komplex strukturierter Feststoffe anzuwenden, durch die es gelingt, Zugang zu weiteren Materialien ungeachtet der genannten Grenzen zu erhalten.

1.1 Niedertemperatursynthesen

Die tradierten Synthesewege für anorganische Materialien, wie z. B. Metalle, Halbleiter oder Keramiken, fokussieren stark auf Kristallisation aus der Schmelze, Sintern von Phasengemischen oder Gasphasenabscheidungen, wofür in der Regel energie- und zeitaufwändige Prozesse mit Synthesetemperaturen von bis zu 2000 °C benötigt werden.^[1]

Dabei werden zumeist die unter den Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabilen Phasen gebildet. Kinetische Kontrolle der Produktbildung, wie sie in der Molekülchemie gang und gäbe ist, gelingt nur in speziellen Fällen.^[2 - 4] Dies begrenzt den Zugang zum möglichen Spektrum an Verbindungen. Außerdem bringen Hochtemperaturreaktionen häufig erhebliche Probleme bezüglich der Phasenreinheit

mit sich. Im Fall der Reaktion zwischen festen Phasen führen geringe Diffusionskoeffizienten zu unvollständiger Phasenbildung. Bei Schmelzkristallisationen stören Tiegelwandreaktionen oder zumeist schwer abtrennbare Nebenphasen aus inkongruenter Phasenbildung. Darüber hinaus ist eine Steuerung der ausgebildeten Morphologie häufig schwierig, wodurch wiederum interessante physikalische und chemische Eigenschaften (z. B. jene von nanostrukturiertem bzw. submikroskaligem Bi_3Ni) für die Nutzung unzugänglich blieben.

Die Erforschung alternativer Synthesewege bildet demzufolge eine Grundvoraussetzung dafür, den Zugang zu bekannten Verbindungen im Sinne einer breitgefächerten Einsetzbarkeit zu erleichtern, dabei neue Morphologien zu erzeugen sowie noch unbekannte Verbindungen zu entdecken und darzustellen.^[5] Alternative Synthesemethoden unterschieden sich von der klassischen Festkörperreaktion oftmals durch den Einsatz eines Solvens. Zum Beispiel die allgemein bekannte Methode der Kristallisation von Verbindungen aus wässrigen Lösungen ermöglicht eine Phasenbildung bei niedrigen Temperaturen. Im ebenfalls vielgenutzten Sol-Gel-Prozess wird die Kristallisation in Lösung zumeist um einen Kalzinierungsschritt bei deutlich höherer Temperatur erweitert.^[6-8] Für Solvothermalsynthesen werden neben Wasser auch organische Lösungsmittel verwendet, wodurch sich selbst temperaturlabile anorganische Verbindungen, wie metallorganische Gerüstverbindungen, darstellen lassen.^[9-11] Ionische Flüssigkeiten bzw. niedrigschmelzende Salze als Flussmittel eignen sich hervorragend zur Verbesserung der Diffusionseigenschaften eines Reaktionsgemisches und senken somit die notwendigen Synthesetemperaturen dramatisch ab.^[12-14] Durch unkonventionelle Lösungsmittel, wie beispielsweise flüssigen Ammoniak (-33 °C) und Methylamin (-6 °C)^[15] oder flüssiges Schwefeldioxid^[16] (-10 °C), lassen sich die Bedingungen der Phasenbildung weiter modifizieren.

Intermetallische Phasen werden in modernen Niedertemperatursynthesen zumeist nach der Bottom-up-Methode dargestellt. Ausgehend von gelösten Metallsalzen wird durch deren Reduktion die Phasenbildung initiiert. Als Reduktionsmittel können beispielsweise gelöstes Natrium in *N,N*-Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid^[17], Hydrazin^[18-20], Polyalkohole^[21], Hydride, wie CaH_2 ^[22] oder NaBH_4 ^[23], sowie *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) eingesetzt werden. Letzteres wurde erstmals

2002 im Zusammenhang mit der Synthese verschiedener Carbide verwendet.^[24] Dabei wurden mittels *n*-BuLi aus Übergangsmetallchloriden in Metathesereaktionen bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 70 °C metallorganische Verbindungen aufgebaut, die sich unter Eliminierungen von Butan und 1-Buten zu kolloidalen Prekursoren für einen anschließenden Kalzinierungsschritt reduzieren ließen. Der reduktive Reaktionsschritt wurde in den weiteren Jahren vielfach verwendet, wie zum Beispiel für die Herstellung intermetallischer Nanopartikel der Verbindungen AuPt^[25], Au₃*M* (mit *M* = Fe, Co, Ni)^[26, 27] und Au₃Li^[28].

1.2 Topochemie und die syntheseinduzierte Änderung der Eigenschaften eines Prekursors

Der Begriff "topochemische Reaktion" wurde bereits 1919 von *V. Kohlschütter* beschrieben als eine Reaktion, deren örtlich gebundener Ablauf die Eigenschaften des Produktes maßgeblich prägt.^[29] Später erfolgte eine Spezifizierung der Strukturbeziehung zwischen dem Ausgangsmaterial und dem Produkt der Umwandlung, die den topotaktischen Bezug, also die Korrelation der Kristallorientierungen, berücksichtigte.^[30] Synthesestrategien auf der Basis topochemischer Reaktionen ermöglichen gemeinhin ein hohes Maß an Kontrolle über die Bindungsbildung. Die Reaktionsführung bei zumeist niedrigen Temperaturen (< 500 °C) erlaubt es zudem, Verbindungen darzustellen, die mittels Hochtemperaturmethoden unzugänglich wären.^[31]

In der Molekülchemie gelingt die Steuerung topochemischer Reaktionen durch die Verwendung unterschiedlich reaktiver, funktioneller Gruppen und die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen. Dabei bietet die typische Reaktionsführung in Lösungen den Vorteil einer sehr guten Zugänglichkeit der notwendigen Reagenzien zu den Prekursormolekülen. Bereits im Jahr 1985 konnten komplex aufgebaute organische Moleküle auf der Basis des intensiven Designs von Prekursormolekülen synthetisiert werden. Beispielsweise ließ sich aus 1,5-Hexadiin und Bis(trimethylsilyl)ethin die (±)Estron-Steroidstruktur in einer Cobalt-vermittelten [2+2+2]-Cycloaddition aufbauen, wobei in einem Reaktionsschritt drei Ringe und fünf Bindungen ausgebildet wurden.^[32] Kürzlich wurde die Synthese organischer Nanoröhren durch eine topochemische Polymerisation beschrieben. Die Grundlage für die Synthese bilden wiederum

Prekursormoleküle mit einer speziell für diese Reaktion optimierten Struktur, sodass eine zielführende Selbstorganisation benachbarter Prekursormoleküle erzwungen wird. Erst die Ausbildung ausschließlich kurzer Distanzen zwischen den reaktiven Butadiin-Gruppen ermöglicht die anschließende Polymerisation.^[33]

Die Durchführung topochemischer Reaktionen an nicht-molekularen Feststoffen wie anorganischen Kristallen erfordert im Gegensatz zur Molekülchemie die Reorganisation im gesamten Festkörper. Anders als bei den oben genannten Reaktionen zwischen Molekülen ändert sich hier in der Regel die chemische Zusammensetzung. Es muss also ein Stofftransport in bzw. aus dem Festkörper erfolgen, für den wiederum Diffusionspfade existieren müssen. Daher ist ein topochemischer Syntheseansatz in der anorganischen Festkörperchemie umso herausfordernder, oftmals sogar unmöglich zu realisieren.

In einem festen Prekursor muss sowohl eine Teilstruktur enthalten sein, die unter den angewendeten Reaktionsbedingungen inert ist, als auch eine weitere Teilstruktur, die zur Reaktion gebracht wird. Daher bieten sich Ionen oder neutrale Moleküle für Deinterkalations-, Interkalations- oder Substitutionsreaktionen an, wenn sie nur mit schwachen, ionischen Bindungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen in starren Netzwerken oder Schichtverbindungen „eingelagert“ sind. Beispielsweise Zeolithe, Schichtsilikate und metallorganische Gerüstverbindungen, die zudem eine große innere Oberfläche und damit verbundene kurze Diffusionswege aufweisen, sind hervorragend geeignet für derartige Reaktionen.^[34 – 36] Kompakte kristalline Strukturen scheinen hingegen eher ungeeignet, da die nötigen Diffusionswege für einen effizienten Massetransport fehlen. Oftmals lassen sich nur kleine Atome mit niedriger Ordnungszahl aus einer dichten Struktur deinterkalieren.

Ungeachtet dessen bieten solche Kristall-Kristall-Umwandlungen ein enormes Potential, um Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften zu nehmen, was an dem Beispiel des aus Schichten aufgebauten Oxides LiCoO_2 (Hochtemperaturphase) gut verdeutlicht werden kann: Durch elektrochemische Oxidation erfolgt die Deinterkalation von Lithiumionen, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der verbleibenden Schichtstruktur um mehrere Größenordnungen erhöht wird.^[37] Ein weiteres Beispiel ist die teilweise, oxidative Deinterkalation von Natriumionen aus der

Schichtverbindung NaFeAs , welche diese in den metastabilen Supraleiter $\text{Na}_{0.9(2)}\text{Fe}_{1.7(2)}\text{As}_2$ überführt.^[38]

Seit einigen Jahren stehen topochemische Reaktionen an Verbindungen mit dem Perowskit-Strukturtyp oder mit einer Perowskit-verwandten Struktur im Fokus vieler wissenschaftlicher Untersuchungen. Diese dichten Strukturen enthalten Teilbereiche aus eckenverknüpften Oktaedern, die durch Kationen in Schichten teilbar^[39] oder durch die Interkalation bzw. Deinterkalation von Anionen strukturell veränderbar sind.^[31] Mit dem Ein- bzw. Ausbau von Ionen erfolgt die Oxidation oder Reduktion des umgebenden Netzwerkes, wodurch wiederum die physikalischen und chemischen Eigenschaften Änderungen unterliegen. Beispielsweise können durch die oxidative topochemische Einlagerung von Fluoridionen in Perowskit-artige Strukturen metallische Leitfähigkeit oder weitreichende antiferromagnetische Ordnung induziert werden.^[40, 41] Durch reduktive Deinterkalation von Oxidionen aus Perowskit-artigen Strukturen wurden zum einen ungewöhnlich niedrige Oxidationsstufen von Metallkationen, wie Ni^+ , Co^+ und Mn^+ ,^[42 - 44] in einem Oxid erreicht. Zum anderen werden äußerst selten auftretende Koordinationsumgebungen der Metallkationen realisiert, zum Beispiel die quadratisch-planare Koordination von Fe^{2+} , Ru^{2+} und Co^{2+} .^[45 - 48] Der maßgebliche Einfluss des Anteils an Sauerstoffdefektstellen und deren Ordnung auf die physikalischen Eigenschaften eines Oxides zeigte sich für den Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. In Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil ändert sich die Sprungtemperatur der orthorhombischen Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ stark. Niedrige Sauerstoffanteile führen zudem zum Übergang in die nicht supraleitende, tetragonale Struktur unter Fehlordnung der Sauerstoffatome.^[49]

Die ternären bismutreichen Subhalogenide, die Elemente der Gruppen acht bis zehn enthalten, erscheinen ebenfalls prädestiniert für topochemische Reaktionen. Sie lassen sich mit dem Konzept der „chemischen Schere“, also der (formalen) Zerlegung ausgedehnter Struktur motive in einzelne Fragmente, beschreiben.^[50] Dieses bildete die Grundlage für eine Vielzahl neuer Verbindungen und Reaktionen in den vergangenen Jahrzehnten, wie beispielsweise das chemische Zerschneiden von Graphen und das Öffnen von Kohlenstoffnanoröhren.^[51, 52] Für die länger bekannte Strukturfamilie der binären Bismutsubiodide wurde gezeigt, dass die Anordnung der Bismutatome der in elementarem, rhomboedrischem Bismut stark ähnelt.^[53 - 57] Die Halogenatome wirken

hier somit als „chemische Schere“, indem sie streifenförmige Ausschnitte aus der Elementstruktur unter partieller Oxidation voneinander separieren.

Seit wenigen Jahren zeigt sich nun, dass durch Reduktionsmittel der entgegengesetzte Weg des „chemischen Nähens“^[58 – 60], also die Zusammenlagerung fragmentierter Struktureinheiten zu ausgedehnten Strukturen ebenfalls gangbar ist. Dieser synthetische Ansatz wurde zuerst für die Reduktion von Bismutmonoiodid^[54] mit *n*-Butyllithium beschrieben, wobei eine nahezu vollständige strukturelle Reorganisation auftrat. Aus den im Subiodid vorhandenen Strängen von Bismut werden doppelwandige Bismutnanoröhren mit einem Durchmesser von nur sechs Nanometer aufgebaut.^[61] Im Jahr 2011 wurde die Dehalogenierung der subvalenten Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_3\text{I}_4$ zu Bi_3Ni publiziert, welche bereits das große postsynthetische Potential der ternären bismutreichen Subhalogenide andeutete.^[62, 63] Die auf diesem Weg erhaltenen nanoskaligen Bi_3Ni -Faserbündel zeigten unerwartete Abweichungen der physikalischen Eigenschaften gegenüber dem kristallinen Volumenmaterial: gleichzeitig zu der bei tiefen Temperaturen vorhandenen Supraleitung tritt in der nanostrukturierten Phase auch Ferromagnetismus auf. Diese äußerst seltene Koexistenz beider Eigenschaften ließ sich auch an submikroskaligen, kristallinen Bi_3Ni -Partikeln reproduzieren und steht im Einklang mit Untersuchungen zu den Oberflächeneigenschaften von Bi_3Ni -Kristallen.^[64] Somit sind die herausragenden Eigenschaften eine direkte Folge der synthetisch aufgeprägten, großen inneren Oberfläche zwischen den zusammengelagerten Bi_3Ni -Fasern. Die vorliegende Arbeit wurde von dieser Entdeckung maßgeblich inspiriert.

In einer eigenen Vorarbeit^[65] wurde anhand der Pseudomorphose von Kristallen des Bismutsubiodids $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ gezeigt, dass der postsynthetische Ansatz über die lokale Neuordnung hinausgehend ebenso zur topochemischen Transformation zu einer vollständig kristallinen, intermetallischen Phase verwendet werden kann. Durch die reduktive Dehalogenierung gelang in diesem Fall die Synthese der bis dato unbekannten, metastabilen Verbindung $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$.

1.3 Überblick über die Vielfalt intermetallischer Teilstrukturen in ternären Bismutsubhalogeniden mit Platingruppenelementen

Die ternären bzw. quaternären Bismutsubhalogenide bauen sich sowohl aus Teilbereichen auf, die wie in Salzen von Elektronenlokalisierung geprägt sind, als auch aus intermetallischen Teilstrukturen, die starke Metall-Metall-Bindungen aufweisen.^[66] Somit liegen in den Bismutsubhalogeniden intrinsisch unterschiedliche Bindungssituationen vor, wodurch eine wichtige Voraussetzung für topochemische Reaktionen gegeben ist.

Des Weiteren zeichnen sie sich durch das Auftreten unterschiedlicher intermetallischer Struktur motive entsprechend der jeweiligen Elementkombination und in Abhängigkeit von der stöchiometrischen Zusammensetzung aus.^[67, 68] Die Fülle verschiedener intermetallischer Struktur motive erstreckt sich dabei mit verringerndem Halogenanteil von molekulartigen Clustern bis hin zu dreidimensional kondensierten, metallischen Netzwerken.^[67, 68]

In den subvalenten Verbindungen mit hohem Halogenanteil werden intermetallische Cluster ausgebildet, die sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrer Ladung variieren. Die anionischen Cluster $[M\text{Bi}_6\text{X}_{12}]$ ($M = \text{Ru, Rh, Ir, Pt}$; $X = \text{Cl, Br, I}$)^[69 - 75] und $[\text{RhBi}_7\text{Br}_8]$ ^[76], weisen kovalente Bi-M-Bindungen auf, wobei die Valenzelektronen weitgehend

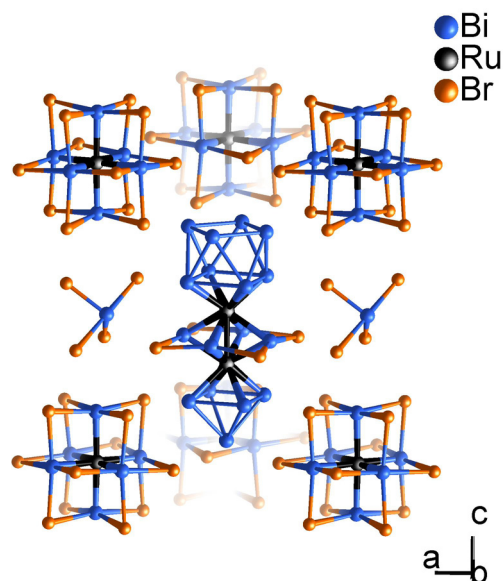


Abbildung 1.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ ^[69]. Die länglichen Cluster $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{17}\text{Br}_4]^{5+}$ bilden zusammen mit kuboktaedrischen $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^{4-}$ - und BiBr_4^- -Anionen eine komplexe Struktur.^[66]

lokalisiert sind. Zusammen mit Bismutpolykationen oder kationischen Clustern, wie $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{17}\text{Br}_4]^{5+}$ [66], bilden sie strukturell komplexe Salze, wie $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ [69] (Abbildung 1.1).

Die Strukturen der Verbindungen Bi_4RuX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) [77] sind mit den kationischen Clustern $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{17}\text{Br}_4]^{5+}$ und $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{14}\text{Br}_4]^{4+}$ verwandt, [66] jedoch aus Ketten aufgebaut, und schlagen somit die Brücke zu Bismutsubhalogeniden mit eindimensionaler intermetallischer Teilstruktur. In Abhängigkeit von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung der Bismutsubhalogenide finden sich intermetallische Stäbe sehr unterschiedlichen Aufbaus, die durch Halogenatome voneinander separiert im Kristall vorliegen. Den Querschnitt der Stäbe bilden nur vier bis elf Atome, sodass die effektiven Durchmesser ca. 0,8 bis 1,2 nm betragen in der Reihe von ${}^1_\infty[\text{Bi}_9\text{M}_2]$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) [78], ${}^1_\infty[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ [79 – 82], ${}^1_\infty[\text{Bi}_6\text{Pd}]$ [83], ${}^1_\infty[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ [84, 85], bis ${}^1_\infty[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ [86] (Abbildung 1.2).

Die elektronische Isolierung dieser extrem dünnen, metallischen Drähte ist ausreichend, dass Elektronen hauptsächlich entlang der Stabachse transportiert werden. Charakteristisches Merkmal dieser eindimensionalen, metallischen Leiter ist eine mäßige spezifische Leitfähigkeit ($\rho(\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2) = 1,6 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ bei $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$). Der Übergang von der lineare Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zum konstanten Restwiderstand erfolgt bei niedrigen Temperaturen mit $\rho \sim T^\eta$ für $2 \leq \eta \leq 3$. [84, 85, 87]

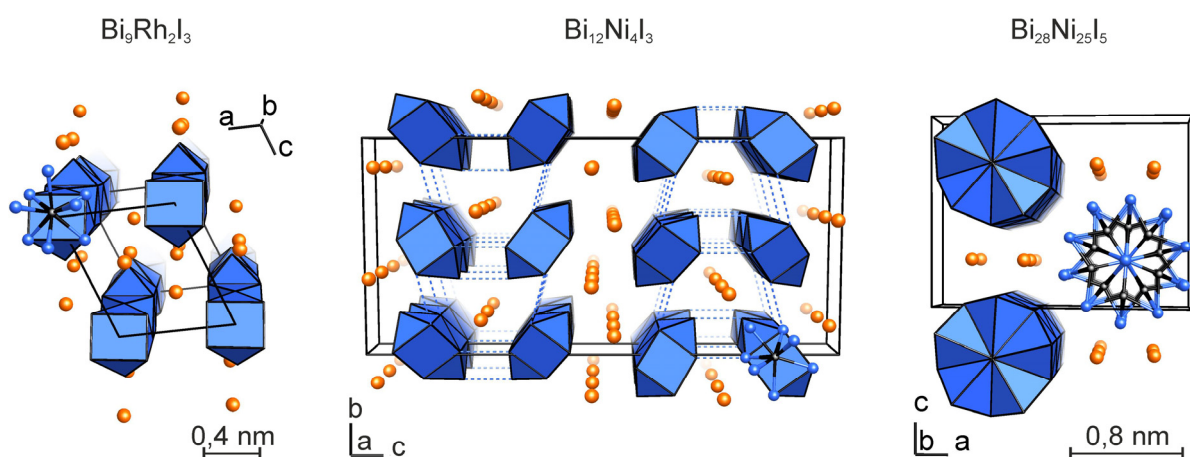


Abbildung 1.2: Unterschiedliche Struktur motive intermetallischer Stäbe (als zusammenhängende blaue Polyeder dargestellt) in den Kristallstrukturen einiger Bismutsubhalogenide. Die Durchmesser variieren (bei Betrachtung der Atommittelpunkte) zwischen 0,4 und 0,8 nm. Die Atome sind für Bismut in blau, Rhodium sowie Nickel in schwarz und Iod in orange dargestellt.

Höhere Kondensationsgrade der intermetallischen Strukturteile wurden unter Ausbildung von Schichten in den Strukturen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ [88] und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ [89] gefunden. In beiden genannten Subhalogeniden besteht die intermetallische Teilstruktur aus honigwabenförmigen Netzen kantenverknüpfter $[\text{M}\text{Bi}_{8/2}]$ -Würfel (mit $M = \text{Pt}, \text{Rh}$), in deren hexagonal-prismatischen Lücken sich Iodidionen befinden. Bei der Betrachtung der Übergangsmetallatome entspricht dieses Motiv Kagomé-Netzen. Die intermetallischen Schichten werden durch die abwechselnde Stapelung mit Lagen aus Iodidionen und/oder mit Schichten aus parallel-verlaufenden $[\text{Bi}_4]$ -Strängen voneinander separiert (Abbildung 1.3). Die intermetallischen Schichten sind ca. 335 pm hoch und über Iodidschichten hinweg ca. 530 pm bzw. über Iodidobismutatschichten hinweg ca. 930 pm voneinander entfernt. Somit ist ein hauptsächlich zweidimensionaler Ladungstransport zu erwarten. Eine besondere Kombination von Zusammensetzung, Struktur und Elektronenzahl führt dazu, dass $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ ein schwacher dreidimensionaler Topologischer Isolator ist — der einzige seiner Art bislang.[90]

Den geringsten Halogenanteil unter den Bismutsubhalogeniden weist $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ [91] auf. Dessen intermetallische Teilstruktur baut sich aus $[\text{Rh}\text{Bi}_{8/2}]$ -Würfeln auf, welche über Kanten zu ${}^1_\infty[\text{Rh}\text{Bi}_4]$ -Strängen verknüpft sind. Durch weitere Verknüpfung dieser Stränge über $[\text{Rh}\text{Bi}_{8/2}]$ -Antiprismen entsteht ein dreidimensionales intermetallisches Netzwerk (Abbildung 1.4), in dessen Lücken sich die Bromidionen befinden.

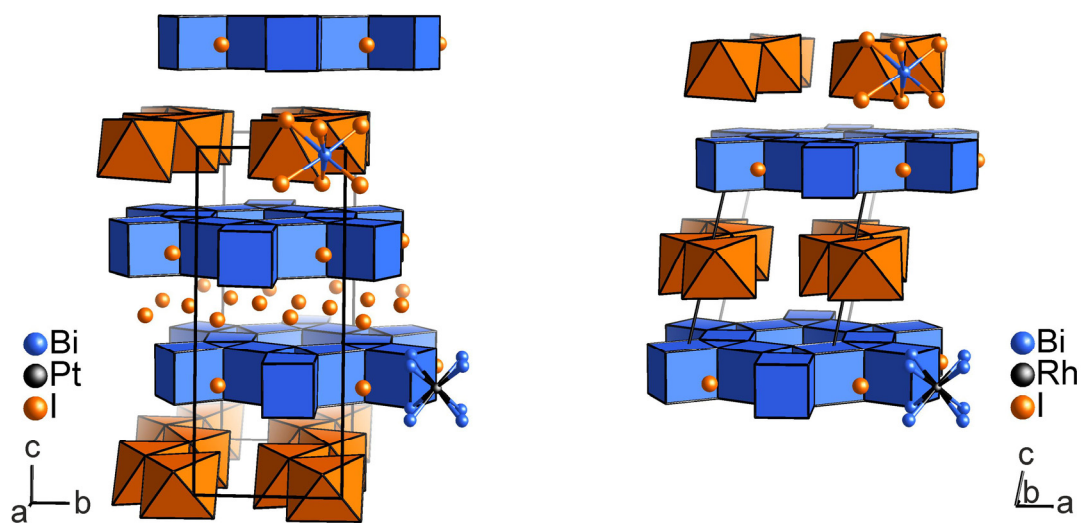


Abbildung 1.3: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ [88] (links) und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ [89] (rechts). Die parallel-verlaufenden $[\text{Bi}_4]$ -Stränge sind aus kantenverknüpften $[\text{Bi}_2\text{I}_{4/2}]$ -Oktaedern aufgebaut. Für $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wurde die eingezeichnete Ordnungsvariante frei gewählt.

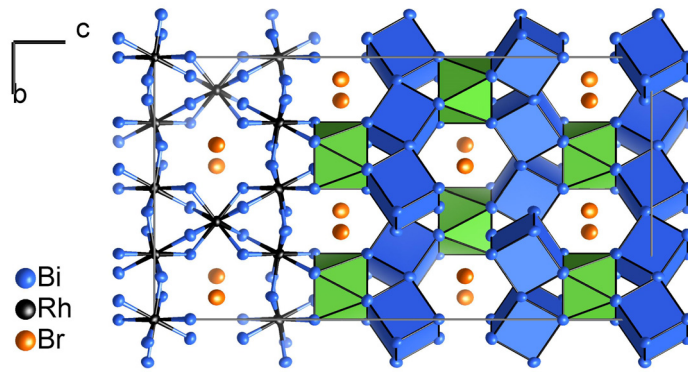


Abbildung 1.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ [91]. Stränge aus kantenverknüpften $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln verlaufen entlang $[110]$ oder $[\bar{1}10]$ (blau) und sind über $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen (grün markiert) zu einem ${}^3[\text{RhBi}_4]$ -Netzwerk verknüpft. Die Bromidionen sind in den resultierenden Kanälen eingeschlossen. Die Ellipsoide entsprechen 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Blickrichtung ist entlang a .

In der Klasse der ternären und quaternären bismutreichen Subhalogenide werden also insgesamt sehr individuelle Struktur motive ausgebildet, die größtenteils bis dato in nicht-oxidierte Form völlig unbekannt sind. Für die Anwendung topochemischer Reaktionen bieten die Bismutsubhalogenide eine Vielfalt reaktiver Ansatzpunkte. In Anbetracht der im Allgemeinen strukturell und chemisch rigiden Natur intermetallischer Verbindungen [92, 93] ist zu erwarten, dass die intermetallischen Teilstrukturen dabei unter milden Reaktionsbedingungen intakt bleiben. Ein Hinweis auf die besondere Stabilität zeigt sich bereits dadurch, dass in verschiedenen Bismutsubhalogeniden und intermetallischen Phasen strukturell identische, intermetallische Einheiten auftreten, die jedoch unterschiedliche Ladungen besitzen, wie beispielsweise die ${}^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Stränge in $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3 (= (\text{Bi}_3\text{Ni})_4\text{I}_3)$ [79] und Bi_3Ni [94] sowie ${}^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ [84] und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$. [85]

Im Zusammenhang mit einer hinreichenden Redoxstabilität und dem Hinweis auf ein gutes Diffusionsvermögen der Halogenidionen in Bismutsubhalogeniden anhand der Pseudomorphosen von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ [62, 63] und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ [65] erscheint die reduktive topochemische Deinterkalation der Halogenidionen weiterer Bismutsubhalogenide besonders zur Darstellung intermetallischer Verbindungen geeignet.

Das Auftreten unerwarteter physikalischer Phänomene in intermetallischen Phasen, die auf diesem Weg hergestellt wurden, und der mögliche Zugang zu noch unbekannten

Verbindungen wecken das besondere Interesse, sowohl die topochemische Reaktion zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ im Speziellen weiter zu studieren, als auch die Grenzen des synthetischen Ansatzes auf der Basis der strukturell vielfältigen Klasse der Bismutsubhalogenide im Allgemeinen zu untersuchen.

2 Experimentelle Daten und Charakterisierungsmethoden

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor der jeweiligen Präparation getrocknet und alle festen Ausgangsmaterialien und Produkte wurden im mit Argon gefüllten Handschuhkasten (M. Braun; $p(\text{O}_2)/p^0 < 1 \text{ ppm}$, $p(\text{H}_2\text{O})/p^0 < 1 \text{ ppm}$) gehandhabt. Reaktionsmischungen der Feststoffe wurden durch gemeinsames Mörsern hergestellt.

2.1 Präparation der verwendeten Flüssigkeiten

2.1.1 *n*-Hexan

Das Lösungsmittel *n*-Hexan (VWR, HiPerSolv CHROMANORM für HPLC) wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet, dann von einer Dispersion mit Natriumhydrid (unter geringem dynamischen Argonstrom) destilliert und über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) gelagert.

2.1.2 Ethanol

Ethanol (industriell, $\geq 99 \%$) wurde mit Natrium (7 – 10 g Natriumstücke je Liter Ethanol) gefolgt von Phthalsäurediethylester (ca. 30 g/L) zur Reaktion gebracht. Nach dem Kochen unter Rückflussbedingungen für drei Stunden wurde das getrocknete Lösungsmittel (unter geringem, dynamischem Argonstrom) destilliert und über aktiviertem Molekularsieb (3 Å) gelagert.

2.1.3 *n*-Butyllithium-Lösung

Die Titer der Lösung von *n*-Butyllithium (*n*BuLi; Sigma Aldrich; 1,6 mol/L) in Hexan wurde mittels 4-(Hydroxymethyl)biphenyl als Indikator bestimmt.

2.2 Präparation der verwendeten Feststoffprekursoren durch Festkörperreaktionen

2.2.1 $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$

Als Ausgangsstoffe dienten selbst hergestelltes Bi_4Rh und BiI_3 . Bi_4Rh wurde durch Sinterung einer stöchiometrischen Mischung von Rhodium (99,95 %, ChemPur, Partikelgröße $\leq 20 \text{ }\mu\text{m}$) und Bismut (99,9999 %, ChemPur, bei 220 °C mit H_2

vorbehandelt) hergestellt. Temperaturprogramm: +130 K/h von Raumtemperatur (RT) bis 280 °C; +0,83 K/h bis 300 °C; +65 K/h bis 430 °C; Sinterung über 12 d; –17 K/min bis RT. BiI_3 wurde aus einer stöchiometrischen Mischung der Elemente synthetisiert und durch zweimaliges Sublimieren gereinigt. Die Synthesebedingungen leiteten sich aus den thermischen Analysen ab (Kapitel 3.4.1). Bi_4Rh und BiI_3 (Stoffmengenverhältnis 3:1; 100 mg Ausgangsmaterial pro mL Volumen der Ampulle) wurden gemischt und in einer evakuierten ($p \leq 0,1$ Pa) Quarzglasampulle eingeschlossen. Temperaturprogramm: +10 K/min von RT bis 430 °C; Sinterung über 7 d; –0,1 K/min bis 350 °C und –1 K/min bis RT. $\text{Bi}_9\text{Rh}_3\text{I}_3$ ist inert gegenüber Luft, Wasser und Alkoholen.

2.2.2 $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit geordneten Iodidbismutatschichten

$\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Kristalle wurden aus einer Mischung von Bi (800 mg, 3,83 mmol; 99,9999 %, ChemPur, bei 220 °C mit H_2 vorbehandelt), BiI_3 (494 mg, 0,84 mmol; zweimalig durch Sublimieren gereinigt) und Pt (210 mg, 1,08 mmol; 0,2 bis 1,8 μm , 99,95 %, ChemPur) synthetisiert. Temperaturprogramm: +12 K/min von RT bis 700 °C; –4 K/min bis 450 °C; –1 K/h bis 380 °C; Sinterung über 6 d und Abkühlen bis RT durch Ausschalten des Ofens.

2.2.3 $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$

Bi_4Rh diente als ein Ausgangsstoff und wurde durch Sinterung einer Mischung (Bi : Rh = 4 : 1) von Rhodium (99,95 %, ChemPur, Partikelgröße ≤ 20 μm) und Bismut (99,9999 %, ChemPur, bei 220 °C mit H_2 vorbehandelt) hergestellt. Temperaturprogramm: +130 K/h von RT bis 280 °C; +0,83 K/h bis 300 °C; +65 K/h bis 430 °C; Sinterung über 12 d; –17 K/min bis RT. BiBr_3 (99 %, Alfa Aesar) wurde durch zweimaliges Sublimieren gereinigt. Die Synthesebedingungen leiteten sich aus den thermischen Analysen ab (Kapitel 5.1.1). Bi_4Rh (60,0 mg; 0,06 mmol) und BiBr_3 (14,3 mg; 0,03 mmol) wurden gemischt und in einer evakuierten ($p \leq 0,1$ Pa) Quarzglasampulle ($V = 1$ mL) eingeschlossen. Temperaturprogramm: +5 K/min von RT bis 450 °C; Sinterung über 67 h; –5 K/min bis RT. Aufgrund des eingesetzten Überschusses an BiBr_3 enthielt das Produkt Verunreinigungen von Bi_7RhBr_8 ^[76] und $\text{Bi}_{11,28}\text{RhBr}_{12,28}$ ^[72] (Anhang A3.16). Bemerkenswerterweise ist aus dieser Mischung durch Erhitzen über die Zersetzungstemperatur von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ($T_{\text{Onset}} = 488(5)$ °C) und anschließende langsame

Abkühlung (-2 K/min) auch $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{Br}_3$ ^[78] zugänglich. $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ist inert gegenüber Luft, Wasser und Alkoholen.

2.2.4 $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$

Bi_4Rh diente als ein Ausgangsstoff und wurde durch Sinterung einer Mischung ($\text{Bi} : \text{Rh} = 4 : 1$) von Rhodium (99,95 %, ChemPur, Partikelgröße $\leq 20\text{ }\mu\text{m}$) und Bismut (99,9999 %, ChemPur, bei $220\text{ }^\circ\text{C}$ mit H_2 vorbehandelt) hergestellt. Temperaturprogramm: $+130\text{ K/h}$ von RT bis $280\text{ }^\circ\text{C}$; $+0,83\text{ K/h}$ bis $300\text{ }^\circ\text{C}$; $+65\text{ K/h}$ bis $430\text{ }^\circ\text{C}$; Sinterung über 12 d; -17 K/min bis RT. BiCl_3 (98 %, Alfa Aesar) wurde durch zweimaliges Sublimieren gereinigt. Die Synthesebedingungen leiteten sich aus den thermischen Analysen ab (Kapitel 5.2.1). Bi_4Rh und BiCl_3 (Stoffmengenverhältnis 3:0,7; 100 mg Ausgangsmaterial pro mL Volumen der Ampulle) wurden gemischt und in einer evakuierten ($p \leq 0,1\text{ Pa}$) Quarzglasampulle eingeschlossen. Temperaturprogramm: $+5\text{ K/min}$ von RT bis $450\text{ }^\circ\text{C}$; Sinterung über 14 d; -1 K/min bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ und -10 K/min bis RT. Große Kristalle mit ca. einem Millimeter Kantenlänge werden bei der Temperung nahe der Zersetzungstemperatur im "Pendelofen" erhalten: Temperaturprogramm: $+300\text{ K/h}$ von RT bis $450\text{ }^\circ\text{C}$; Sinterung über 10 min; $+300\text{ K/h}$ bis $480\text{ }^\circ\text{C}$; -120 K/h bis $450\text{ }^\circ\text{C}$; 360 Wiederholungen ab der Sinterung; Abkühlen bis RT. $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ ist inert gegenüber Luft, Wasser und Alkoholen.

2.3 Synthesevorschriften zur reduktiven Behandlung der Feststoffprekursoren

Alle Reaktionen wurden in trockenen Glasapparaturen durchgeführt. Die Feststoffprekursoren wurden vorgelegt und die Apparaturen mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Die flüssigen Reagenzien wurden mittels Spritzen zugegeben.

2.3.1 Nanostrukturiertes Bi_3Ni

Der Feststoffprecursor $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[79] Die Reduktion bei $69\text{ }^\circ\text{C}$ wurde in einem mit Septen verschlossenen Zweihalskolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Die Kristalle des Bismutsubiodids (133 mg; 0,04 mmol) wurden mit 30 mL trockenem Hexan bedeckt, und 0,5 mL einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (Sigma Aldrich; 1,6 mol/L; 20 Äquivalente relativ zu $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$) wurden injiziert.

Die heterogene Mischung wurde zwei Tage unter Argonatmosphäre und Rückflussbedingungen gekocht (Siedepunkt von *n*-Hexan beträgt 69 °C) und danach die flüssige Phase mit einer Spritze entfernt. Für die Reduktion bei Raumtemperatur wurden die Kristalle des Bismutsubiodids (10 mg; 0,003 mmol) in eine Glasapparatur mit Gasdurchleitung im Stickstoff-Gegenstrom eingebracht und mit 2 mL trockenem Hexan bedeckt. Nach dem Injizieren von 1 mL einer Lösung von *n*BuLi in Hexan (Sigma Aldrich; 1,6 mol/L; ca. 500 Äquivalente relativ zu Bi₁₂Ni₄I₃) wurde ein geringer Stickstoff-Gasstrom durch die heterogene Mischung eingestellt. Die flüssige Phase wurde nach einem Tag Kontaktzeit mit einer Spritze entfernt.

Die verbleibenden schwarzen Kristalle wurden jeweils zuerst mehrfach mit trockenem Hexan und anschließend mit trockenem Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgte unter dynamischen Vakuum ($p \leq 0,1$ Pa). Unabhängig von der Präparation sind die Produkte luftstabil und inert gegenüber Wasser und Alkoholen.

2.3.2 Bi₂₈Ni₂₅

Der Feststoffprecursor Bi₂₈Ni₂₅I₅ wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[86] Die Reduktion wurde in einem mit Septen verschlossenen Zweihalskolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Die Kristalle des Bismutsubiodids (1,00 g; enthaltener Iodanteil: 8,6(2) Masse-%; 0,125 mmol) wurden mit 100 mL trockenem Hexan bedeckt, und 2 mL einer Lösung von *n*BuLi in Hexan (Sigma Aldrich; 2,5 mol/L; 40 Äquivalente relativ zu Bi₂₈Ni₂₅I₅) wurden injiziert. Die heterogene Mischung wurde zwei Tage unter Argonatmosphäre und Rückflussbedingungen gekocht (Siedepunkt von *n*-Hexan beträgt 69 °C) und danach die flüssige Phase mit einer Spritze entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde zuerst mehrfach mit trockenem Hexan und darauffolgend mit trockenem Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgte unter dynamischen Vakuum ($p \leq 0,1$ Pa). Es wurden schwarze Kristalle von Bi₂₈Ni₂₅ (0,88 g; verbleibender Iodanteil: 0,54(9) Masse-%; 0,120 mmol; 95 mol-%) erhalten. Die Verbindung ist luftstabil und inert gegenüber Wasser und Alkoholen.

2.3.3 Bi₈Ni₈SI_{0,5}

Der Feststoffprecursor Bi₈Ni₈SI wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[84] Die Reduktion wurde in einem mit Septen verschlossenen Zweihalskolben mit

Rückflusskühler durchgeführt. Die Kristalle des Bismutsubiodids (0,20 g; 0,086 mmol) wurden mit 15 mL trockenem Hexan bedeckt und 0,1 mL einer Lösung von *n*BuLi in Hexan (Sigma Aldrich; 1,6 mol/L; 2 Äquivalente relativ zu Bi₈Ni₈SI) injiziert. Die heterogene Mischung wurde zwei Tage unter Argonatmosphäre und Rückflussbedingungen gekocht und danach die flüssige Phase mit einer Spritze entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde zuerst mit trockenem Hexan gewaschen und darauffolgend mit trockenem Ethanol unter Rückflussbedingungen gekocht. Dann erfolgte die Trocknung unter dynamischem Vakuum ($p \leq 0,1$ Pa). Das getrocknete Zwischenprodukt wurde noch dreimal der beschriebenen reduktiven Behandlung, den Waschschritten und der anschließenden Trocknung unterzogen. Die teilweise reduzierten Kristalle sind luftstabil und inert gegenüber Wasser und Alkoholen.

2.3.4 Bi₈Ni₈S

Der Feststoffprecursor Bi₈Ni₈SI₂ wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[85] Die Reduktion wurde in einem mit Septen verschlossenen Zweihalskolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Die Kristalle des Bismutsubiodids (30 mg; 0,01 mmol) wurden mit 20 mL trockenem Hexan bedeckt, und 0,08 mL einer Lösung von *n*BuLi in Hexan (Sigma Aldrich; 2,5 mol/L; 16 Äquivalente relativ zu Bi₈Ni₈SI₂) wurden injiziert. Die heterogene Mischung wurde zwei Tage unter Argonatmosphäre und Rückflussbedingungen gekocht und danach die flüssige Phase mit einer Spritze entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde zuerst mehrfach mit trockenem Hexan und darauffolgend mit trockenem Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgte unter dynamischen Vakuum ($p \leq 0,1$ Pa). Es wurden schwarze Kristalle von Bi₈Ni₈S erhalten. Die Verbindung ist luftstabil und inert gegenüber Wasser und Alkoholen.

Für die chemischen Analysen, Pulverröntgendiffraktometrie („powder X-ray diffraction“, PXRD) und die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Volumenmaterials wurde die beschriebene Präparation auf eine größere Menge pulverförmigen Feststoffprecursors (1,98 g; enthaltener Iodanteil: 9,4(2) Masse-%; 0,82 mmol) skaliert, wobei ein Pulver von Bi₈Ni₈S (1,76 g; verbleibender Iodanteil: 0,51(4) Masse-%; 0,81 mmol; 99 mol-%) erhalten wurde.

2.3.5 **Bi₄Rh durch Niedertemperaturzersetzung von Bi₉Rh₃I₃**

Um die Reaktivität von Bi₉Rh₃I₃ zu untersuchen, wurden Pulverproben (100 mg; 0,04 mmol) in den nachfolgend angegebenen Glasgeräten vorgelegt, mit 10 mL trockenem Hexan bedeckt und 0,15 mL einer Lösung von *n*BuLi in Hexan (Sigma Aldrich; 1,6 mol/L; sechs Äquivalente relativ zu Bi₉Rh₃I₃) injiziert. Die Reaktionen bei -18 °C und 4 °C wurden in Glaskolben unter statischer Argonatmosphäre mit einem Kontaktzeitraum von neun Tagen durchgeführt. Für die Reduktion bei Raumtemperatur (24 °C) wurde die Präparationsvorschrift für die Reduktion von Bi₁₂Ni₄I₃ zu Bi₃Ni in der Glasapparatur mit Gasdurchleitung und einem Kontaktzeitraum von einem Tag verwendet (Kapitel 2.3.1). Danach wurde die flüssige Phase mittels einer Spritze abgetrennt und der verbleibende Feststoff mehrfach mit trockenem Ethanol gewaschen. Die Trocknung der Produkte erfolgte unter dynamischen Vakuum ($p \leq 0,1$ Pa).

2.3.6 **Bi₁₂Pt₃I₅ und Bi₂Pt(*hP9*)**

Alle Reaktionen wurden in Glaskolben unter statischer Argonatmosphäre durchgeführt. Um die Reaktivität von Bi₁₃Pt₃I₇ zu untersuchen, wurden einige der Bi₁₃Pt₃I₇-Kristalle (20 mg; 0,005 mmol) mit 20 mL trockenem Hexan bedeckt und 0,2 mL einer Lösung von *n*BuLi in Hexan (Sigma Aldrich; 1,6 mol/L; 67 Äquivalente relativ zu Bi₁₃Pt₃I₇) injiziert. Es wurden folgende Reaktionstemperaturen und Kontaktzeiträume gewählt: -18 °C für 16 d, 4 °C für 21 d, 24 °C für 21 d, 45 °C für 2 d und 70 °C für 2 d. Danach wurde die flüssige Phase mittels einer Spritze abgetrennt und der verbleibende Feststoff mehrfach mit trockenem Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgte unter dynamischen Vakuum ($p \leq 0,1$ Pa). Bei Reaktionstemperaturen zwischen 24 °C und 45 °C wird Bi₁₂Pt₃I₅, bei 70 °C hingegen Bi₂Pt(*hP9*) gebildet. Bi₁₂Pt₃I₅ und Bi₂Pt(*hP9*) sind mindestens für mehrere Wochen stabil in Luft, Wasser und Alkoholen.

Mehrere weitere Experimente bei 24 °C sowie 45 °C wurden mit einer Kontaktzeit von zwei Tagen unter Variation des Stoffmengenverhältnisses (4, 14 und 70 Äquivalente) von *n*BuLi zu Bi₁₃Pt₃I₇ durchgeführt.

2.3.7 **Bi₁₄Rh₃**

Die Reaktion wurde im Glaskolben unter statischer Argonatmosphäre durchgeführt. Kristalle von Bi₁₂Rh₃Cl₂ (0,01 mmol) wurden mit 10 mL trockenem Hexan bedeckt, und

0,1 mL einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (Sigma Aldrich; 1,6 mol/L; 15 Äquivalente relativ zu $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$) wurden injiziert. Nach zwei Tagen bei 70 °C wurde die flüssige Phase der heterogenen Mischung mit einer Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff mehrfach mit trockenem Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgte unter dynamischen Vakuum ($p \leq 0,1 \text{ Pa}$). $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ ist inert gegenüber Luft, Wasser und Alkoholen.

Die beschriebene Präparation wurde ebenso mit $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ als Feststoffprekursor durchgeführt, lieferte dabei jedoch lediglich Pulverproben mit geringer Kristallinität.

2.4 Verwendete Analysenmethoden

2.4.1 Thermische Analyse

Thermische Analysen wurden mittels dynamischer Wärmestromdifferenzkalometrie („differential scanning calorimetry“, DSC) unter Gleichgewichtsdruck mit einem DTA-DSC Labsys TMA System (Setaram) durchgeführt. Hierzu wurden jeweils ca. 50 mg Probenmasse im Argon-gefüllten Handschuhkasten (M. Braun; $p(\text{O}_2)/p^0 < 1 \text{ ppm}$, $p(\text{H}_2\text{O})/p^0 < 1 \text{ ppm}$) in Quarzglasampullen eingebracht und unter Vakuum sowie Kühlung der Ampulle eingeschlossen. DSC-Thermogramme wurden mit Origin^[95] visualisiert.

2.4.2 Chemische Analysen

Die chemische Analyse von pulverförmigen Proben erfolgte grundsätzlich elementspezifisch mittels Atomemissionsspektroskopie („inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, ICP-OES) oder Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma („inductively coupled plasma mass spectrometry“, ICP-MS). Für die Elemente H, C, N, O wurde die Trägergas-Heißextraktion („carrier gas hot extraction method“; CGHE) verwendet, und Halogengehalte wurden mittels Ionenchromatographie quantifiziert.^[96] Die Pulverproben wurden entsprechend der verwendeten Methode gelöst oder ohne weitere Behandlung verwendet.

2.4.3 Raman-Spektroskopie

Schwingungsspektren wurden mit einem Jobin Yvon LabRAM Raman Mikroskop (Horiba) aufgenommen, das mit einem Olympus Mikroskop (50× Objektiv) und einem CCD-Detektor ausgestattet war. Die Anregung erfolgte mittels He-Ne-Laser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Die Leistung des einfallenden Anregungslichtes betrug ca. 1 mW.

2.4.4 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Abbildungen wurden an einem Hitachi SU8020 mit einem Dreifachdetektorsystem für sekundäre und niederenergetische Rückstreuungselektronen ($U_a = 2 \text{ kV}$) erstellt. Die Probenpräparation erfolgte auf Aluminium-Probenhaltern mit Kohlenstofffilm. Für energiedispersive Röntgenspektroskopie („energy-dispersive X-ray spectroscopy“, EDX) wurde ein Oxford Silicium-Drift-Detektor (SDD) X-Max^N verwendet.

Die transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Abbildungen der Kristalle von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ sowie des Komposits aus $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ wurden an dünnen Lamellen der Kristalle erstellt. Diese wurden vorbereitend in Epoxidharz Epon (Fluka) bei 60°C eingebettet. Die ausgehärteten Proben wurden dann mittels des Ultramikrotoms Ultracut (Leica Microsystems) mit einer Diamant-Klinge senkrecht zu der jeweils größten Kristallfläche, d. h. entlang der Stapelrichtung, geschnitten. Die Schichtdicke betrug dabei nominell ca. 50 nm. Die Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie („high-resolution transmission electron microscopy“, HRTEM) und Elektronenbeugung an begrenzten Bereichen („selected area electron diffraction“, SAED) wurden mit einem FEI Titan F20 Mikroskop mit C_s -Korrektur bei einer Beschleunigungsspannung von $U_a = 300 \text{ kV}$ durchgeführt. Für die Bildgebung wurde eine 2000×2000 Slow-Scan CCD-Kamera (Gatan) verwendet. Die Simulation der TEM-Abbildungen erfolgte mit dem Programm JEMS.^[97]

2.4.5 Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen

Für die elektrischen Widerstandsmessungen wurde ein Physical Property Measurement System (PPMS) von Quantum Design mit LockIn Amplifier SR830 (Stanford Research

Systems, Inc.) verwendet. Die zusätzliche Kühlung der Proben bis zu 300 mK erfolgte mit der Kühleinheit Kelvinox von Oxford Instruments. Die Magnetisierungsmessungen erfolgten mittels eines Magnetic Property Measurement Systems (MPMS XL) von Quantum Design.

2.4.6 Einkristallröntgendiffraktometrie und Röntgenkristallographie

Nanostrukturiertes Bi₃Ni: Die Röntgenbeugungsexperimente an den Multidomänen-Kristallen wurden mittels eines Apex-II Kappa CCD-Diffraktometers (Bruker) mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) bei einer Temperatur von $T = 296(1)$ K durchgeführt. Hierzu wurden die Kristalle ungefähr senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl ausgerichtet und φ -Abtastungen durchgeführt. Die Gitterparameter wurden unter der Annahme eines orthogonalen Koordinatensystems für eine beliebige Domäne festgelegt, wobei der Abstand der im Beugungsbild vorhandenen diffusen Ebenen und deren Ausrichtung zur Orientierung des Koordinatensystems verwendet wurden. Auf der Grundlage des festgelegten Koordinatensystems wurden der reziproke Raum und die reziproken Schichten mit der Gerätesoftware^[98] rekonstruiert.

Bi₂₈Ni₂₅, Bi₈Ni₈SI, Bi₈Ni₈S, Bi₁₃Pt₃I₇ mit geordneten Iodidobismutatschichten, Bi₁₂Rh₃Cl₂ und Bi₁₄Rh₃: Die Röntgenbeugungsexperimente an den Einkristallen wurden mittels eines Apex-II Kappa CCD-Diffraktometers (Bruker) mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) bei einer Temperatur von $T = 296(1)$ K durchgeführt. Hierzu wurde anhand von Übersichtsmessungen das Beugungsbild indiziert und die Messabfolge der Datensammlung individuell optimiert. Die Bestimmung der Kristallgestalt und die Integration der Beugungsbilder sowie die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgten mit der Gerätesoftware. Korrekturen des Untergrundes sowie der Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden dabei durchgeführt. Die gesammelten Daten wurden anschließend mittels der „Multiscan-Absorptionskorrektur“^[99] oder numerischer Absorptionskorrektur^[100, 101] auf der Basis einer optimierten Kristallbeschreibungen^[102] korrigiert. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung gegen F_o^2 .^[103, 104] Aus den verfeinerten Strukturmodellen wurden Pulverröntgendiffraktogramme errechnet und deren Konsistenz gegenüber gemessenen Diffraktogrammen der zugehörigen Pulverproben geprüft.

Komposit aus $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$: Die Röntgenbeugungsexperimente an dem Kristall wurden mittels eines Apex-II Kappa CCD-Diffraktometers (Bruker) mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$) bei einer Temperatur von $T = 296(1) \text{ K}$ durchgeführt. Hierzu wurden anhand von Übersichtsmessungen die zwei sich überlagernden Gitter unabhängig voneinander im Beugungsbild indiziert und die Datensammlung für eine Domäne nach Optimierung der Messabfolge durchgeführt. Die Integration der Beugungsbilder sowie die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgten mit der Gerätesoftware für beide Domänen nacheinander. Korrekturen des Untergrundes sowie der Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden dabei durchgeführt. Die gesammelten Daten wurden separat mittels der „Multiscan-Absorptionskorrektur“^[99] korrigiert. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung gegen F_o^2 .^[103, 104]

$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$: Der verzwilligte und teilweise deiodierte Kristall von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ sowie der durch topochemischen Abbau von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ erhaltene $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Kristall wurden mittels eines Bildplatten-Zweikreisdiffraktometers IPDS II (STOE) röntgenographisch untersucht. Die Röntgenbeugungsexperimente erfolgten mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$) bei einer Temperatur von $T = 296(1) \text{ K}$. Die Gitterparameter und Orientierungsmatrices für die Optimierung des Messablaufs wurden aus Übersichtsmessungen in Winkelbereich $0^\circ \leq \omega \leq 30^\circ$ mit $\Delta\omega = 3^\circ$ bei $\varphi = 0^\circ$ ermittelt. Die Gitterparameter wurden nach der Datensammlung erneut verfeinert und die jeweilige Kristallgestalt optisch bestimmt. Die Integration der Beugungsbilder erfolgte mit der Gerätesoftware.^[105] Korrekturen des Untergrundes sowie der Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden dabei durchgeführt. Die gesammelten Daten wurden anschließend mittels numerischer Absorptionskorrektur^[100] auf der Basis einer optimierten Kristallbeschreibungen^[102] korrigiert. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung gegen F_o^2 .^[103, 104] Aus den verfeinerten Strukturmodellen wurden Pulverröntgendiffraktogramme errechnet und deren Konsistenz gegenüber gemessenen Diffraktogrammen der zugehörigen Pulverproben geprüft. Die Strukturabbildungen wurden mit Diamond^[106] erstellt.

2.4.7 Pulverröntgendiffraktometrie

Pulverröntgendiffraktometrie (Cu-K α_1 -Strahlung) wurde in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem PANalytical X'Pert Pro Diffraktometer mit gebogenem Ge(111)-Monochromator durchgeführt. Alle Pulverproben wurden hierzu auf Silizium-Einkristall-Probenträgern flach präpariert und unter Probenrotation (15 Umdrehungen/min) die Daten im Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ gesammelt. Die Divergenzblende des einfallenden Strahls wurde dabei auf $0,25^\circ$ festgelegt und der gebeugte Strahl mittels Blende auf $0,125^\circ$ beschränkt. Pulverröntgendiffraktogramme wurden mit Origin^[95] visualisiert.

2.4.8 Quantenchemische Rechnungen

Bi₂₈Ni₂₅I₅, Bi₂₈Ni₂₅, Bi₈Ni₈Si₂, Bi₈Ni₈S, NiS₂, Ta₄Te₄Si^[107, 108] und Ta₄Te₄Fe^[109]: Skalarrelativistische Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen) für Feststoffe wurden mit dem Programm TB-LMTO-ASA^[110] durchgeführt. Kristallorbital-Hamilton-Populationen („crystal orbital hamilton population“, COHP)^[111] berechneten sich mittels der Subroutinen, die im TB-LMTO-ASA-Paket enthalten sind.^[112] Grafiken für die zugehörigen Bandstrukturen und Zustandsdichten („density of states“, DOS) wurden mit Gnuplot^[113] erstellt.

Die Integrationen der Brillouin-Zonen für Bi₈Ni₈Si₂ und Bi₈Ni₈S erfolgte mit der Tetraedermethode anhand von acht nichtreduzierbaren *k*-Punkten. Zudem wurden für diese Verbindungen die *von-Barth-Hedin*-Austauschkorrelationspotentiale^[114] mittels Rechnungen auf Grundlage der lokalen Dichtenäherung ("local density approximation", LDA) bestimmt. Das Konvergenzkriterium wurde dabei auf 10^{-6} festgelegt. Die elektronischen Strukturen wurden zusätzlich mittels der FP-LAPW-Methode^[115] untersucht, um die Stabilität und Konsistenz der Rechnungen zu überprüfen. Für die Austauschkorrelationsfunktion wurde die generalisierte Gradientennäherung („generalized gradient approximation“, GGA) verwendet,^[116] wobei 55 *k*-Punkte betrachtet wurden.

Die chemischen Bindungen der Verbindungen wurden durch topologische Analyse der Elektronendichte (ρ ; Quantentheorie der Atome in Molekülen, „quantum theory of atoms in molecules“, QTAIM^[117]) und dem Elektronenlokalisierbarkeitsindikator („electron localizability indicator“, ELI-D, γ_D) charakterisiert.^[118] Beide Größen ließen

sich mithilfe des im TB-LMTO-ASA-Paket enthaltenen ELI-Moduls berechnen. Die Partialladungen der Atome wurden durch fortlaufende Integration der Elektronendichte in QTAIM-Domänen berechnet.^[117] Mit einer ähnlichen Vorgehensweise wurde die numerische Analyse der ELI-D-Topologie mit dem Programm DGrid 4.6^[119] vorgenommen. Zur Darstellung der Ergebnisse der topologischen Analysen wurde das Paraview-Programmpaket^[120] verwendet.

Bi₈Ni₈SI (zwei Modelle), Bi₁₂Rh₃X₂ (X = Bi, Br, Cl), Bi₁₃Pt₃I₇ mit geordneten Iodidobismutatschichten und Bi₁₂Pt₃I₅: Die DFT-basierten Rechnungen wurden mit dem Fullpotential-Local-Orbital (FPLO) Code^[121] in den Versionen 9.01 und 14.00 mit LDA^[116] durchgeführt.

Für die vollrelativistischen Berechnungen wurde die Vierkomponenten-Dirac-Gleichung gelöst. Für die Integrationen wurde die Blöchl-korrigierte lineare Tetraedermethode mit einem $6 \times 6 \times 12$ k -Stützstellennetz für die Strukturmodelle von Bi₈Ni₈SI, $12 \times 12 \times 12$ k -Stützstellennetzen für Bi₁₂Rh₃X₂ (X = Bi, Br, Cl) sowie die primitive Zelle von Bi₁₂Pt₃I₅ und $6 \times 4 \times 3$ k -Stützstellennetz für Bi₁₃Pt₃I₇ angewandt. Folgende Zustände wurden als Valenzzustände behandelt: **Bi:** 5s, 5p, 5d, 6s, 6p, 6d, 7s, 7p; **Ni:** 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s; **S:** 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p; **Pt:** 5s, 5p, 5d, 6s, 6p, 6d, 7s; **Rh:** 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, 5d, 6s; **Cl:** 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p; **Br:** 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5d; **I:** 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, 5d, 6s, 6p.

Der für Bi₁₂Rh₃X₂ (X = Bi, Br, Cl) festgelegte Punkt M liegt an der Grenze der ersten Brillouin-Zone entlang der Realraumrichtung $[110]$. Die Koordinaten von M bezogen auf die primitive reziproke Zellen sind $(0,5; 0,079; 0,579)/2\pi$.

Bi₂Pt(hP9): Die elektronischen Strukturen wurden mittels skalarrelativistischen DFT-LDA-Rechnungen^[116] mit der APW+lo+LO-Methode^[122] berechnet. Für den $R \cdot G_k^{\max}$ -Parameter wurde hierzu ein Wert von 10,5 angenommen und die MT-Radien für Bismut und Platin auf 2,34 a.u. festgelegt.

Die Berechnung des Elektronendichtefeldes und dessen topologische Analyse erfolgten in einem diskreten equidistanten Netz (Maschengröße von 0,05 a.u.) mit dem Programm DGrid 4.7^[123]. Der Delokalisierungsindex (DI) wurde ebenso berechnet.^[124]

3 Dehalogenierung von Bismutsubhalogeniden mit eindimensionaler intermetallischer Teilstruktur

3.1 Reduktive Deiodierung von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$

Die literaturbekannte Synthesemethode für nanostrukturierte Bi_3Ni -Faserbündel^[63] entspricht in nahezu unveränderter Form jener für die Reduktion von Bismutmonoiodid zu doppelwandigen Bismutnanoröhren.^[61] Es handelt sich hierbei um die bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktion eines heterogenen Phasengemisches, das aus dem festem Bismutsubiodid (BiI für doppelwandige Bismutnanoröhren bzw. $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ für nanostrukturierte Bi_3Ni -Faserbündel) und einer *n*-Butyllithium-Lösung in getrocknetem *n*-Hexan besteht. Es wurde stets ein beträchtlicher Überschuss an *n*-Butyllithium verwendet, sodass ca. sechs Äquivalente in Bezug auf die Stoffmenge der gebundenen Iodatome zu Beginn der Reaktion vorlagen. Über einen Zeitraum von sieben Tagen hinweg, wurde die Suspension unter Argonatmosphäre in einem mit einem Septum verschlossenen Rundkolben gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von getrocknetem Ethanol, wobei die Suspension nochmals besonders stark für 20 min gerührt wurde. Im Anschluss wurde der Feststoff durch Zentrifugation und mehrmalige Waschschrte mit Ethanol und Wasser gereinigt und bei Raumtemperatur vakuumgetrocknet.

3.1.1 Optimierung der Synthesemethode

Die Pseudomorphose von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ unter Anwendung dieser bekannten Synthesevorschrift führt ausschließlich zu Fragmenten deiodierter $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalle bzw. -Kristallite. Grund hierfür ist zum einen die teilweise Kontraktion der Kristalle durch den Ausbau des großen Masse- bzw. Volumenanteils der Iodidionen ($V(\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3) = 2220,95 \times 10^6 \text{ pm}^3$; $4V(\text{Bi}_3\text{Ni}) = 1671,36 \times 10^6 \text{ pm}^3$)^[79, 94]. Zum anderen führt die erhebliche mechanische Belastung des Ausgangsstoffes durch das Rühren der heterogenen Reaktionsmischung zur Fragmentierung. Demzufolge basieren alle bereits bekannten charakterisierten Eigenschaften des nanoskaligen Bi_3Ni ^[62] auf pulverförmigen Proben. Jedoch erscheinen darüber hinausgehend und in Anbetracht der Anisotropie der intermetallischen $\infty^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Fasern besonders richtungsabhängige

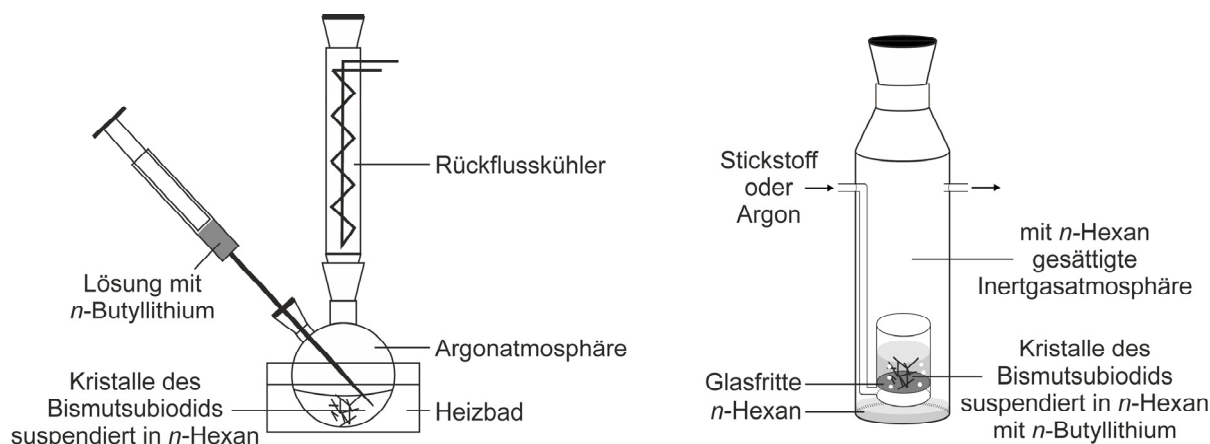


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Apparaturen für eine mechanisch schonende Durchmischung durch Kochen (links) und Gasdurchleitung (rechts).

Messungen physikalischer Eigenschaften interessant. Hierfür ist die Dehalogenierung ausreichend großer $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalle notwendig, ohne deren Morphologie zu schädigen.

Um eine mechanisch schonende Reaktionsführung zu gewährleisten, wurden zwei alternative Methoden für die schonende Durchmischung entwickelt:

- die $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalle wurden in einer Lösung aus *n*BuLi in *n*-Hexan unter Rückflussbedingungen (Siedepunkt von *n*-Hexan 69 °C) gekocht oder
- die nötige Konvektion wurde bei Raumtemperatur erzeugt, indem ein Stickstoff-Gasstrom durch die Suspension geleitet wurde (Abbildung 3.1).

Die Durchführung ist für beide Präparationen im experimentellen Teil detailliert beschrieben (Kapitel 2.3.1).

Durch die geänderten Reaktionsführungen blieb die nadelförmige Morphologie der $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalle mit bis zu zwei Millimeter Länge gut erhalten. Unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen wurde in allen Präparationen die vollständige Deiodierung der Kristalle erreicht. Die iodhaltigen Nebenprodukte (z. B. Lithiumiodid) wurden bei jeder der vorgestellten Reaktionsführungen während protischer Reinigungsschritte mit Ethanol gelöst und vom Festkörper abgetrennt, sodass Untersuchungen mittels energie-dispersiver Elektronenspektroskopie keine Iod-Rückstände im gewaschenen und getrockneten Syntheseprodukt zeigten (Anhang A1.1).

Pulverröntgendiffraktometrische Untersuchungen der Reduktionsprodukte offenbarten jedoch, dass die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen hat. Bereits bei 70 °C läuft zusätzlich zur Deinterkalation von Iod eine

vollständige Neustrukturierung innerhalb der $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalle ab. Die intermetallische Teilstruktur wird in elementares, rhomboedrisches Bismut^[125] und BiNi (NiAs-Typ)^[126] zersetzt (Abbildung 3.2).

Im Gegensatz dazu verlief die Reduktion bei der Reaktionstemperatur von 24 °C auch mit der alternativen Homogenisierungsmethode analog zur literaturbekannten Synthese^[63] unter Bildung von Bi_3Ni . Bemerkenswerterweise wurden trotz der augenscheinlich gut erhaltenen Morphologie nur Bi_3Ni -Domänen mit einer geringen räumlichen Ausdehnung in den Kristallen gebildet, die im Diffraktogramm zu einer starken Reflexverbreiterung führen.

Zur näheren Charakterisierung der pulverröntgendiffraktometrisch identifizierten Bi_3Ni -Domänen wurden deiodierte Kristalle aus der optimierten Präparation bei 24 °C selektiert und weiteren röntgendiffraktometrischen Untersuchungen unterzogen. Die Kristalle zeigten äußerst diffuse Beugungsbilder. Dennoch wurde ein konstanter Abstand paralleler diffuser Ebenen gefunden, der ungefähr $2,45 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ beträgt und damit dem Betrag des Basisvektor b^* in Bi_3Ni entspricht ($b = 409,97(3) \text{ pm}$)^[94]

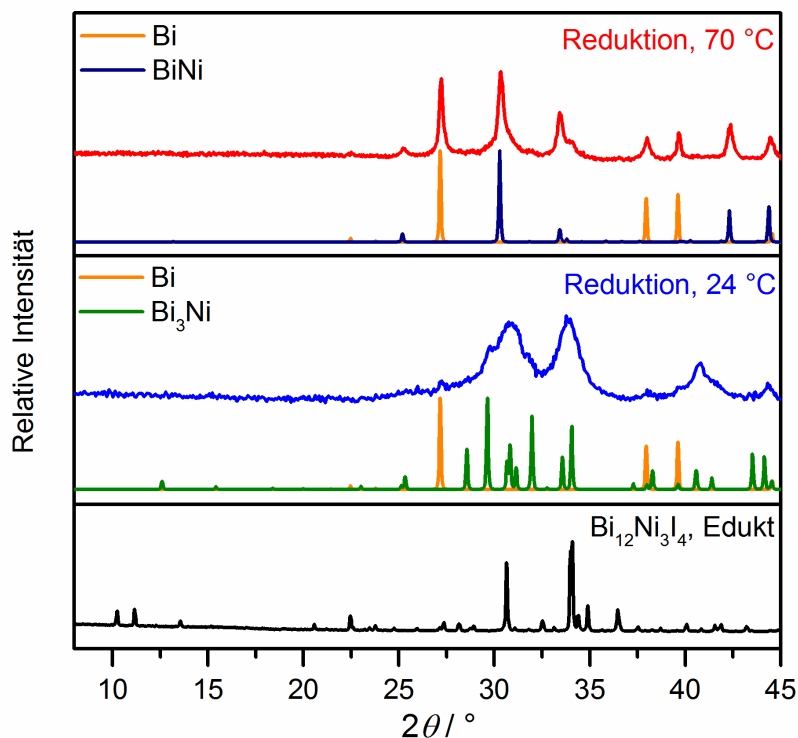


Abbildung 3.2: Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) der Produkte der Reduktion von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ bei 24 °C und 70 °C im Vergleich zum Ausgangsstoff. Die Diffraktogramme für Bi ^[125], BiNi ^[126] und Bi_3Ni ^[94] wurden aus bekannten kristallographischen Daten berechnet.^[127]

$b^* = 2,44 \times 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$), welcher sich auch kaum vom korrespondierenden Basisvektor in $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ ($a = 406,54(7) \text{ pm}^{[79]}$; $a^* = 2,46 \times 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$) unterscheidet. Anhand des identifizierten Basisvektors b^* und unter der Annahme eines orthogonalen Koordinatensystems ließen sich aus der Datensammlung reziproke Schichten rekonstruieren (Abbildung 3.3).

Die diffuse Ebene für $k = 0$ ($h0l$ Schichten) wies Ringe mit schwachen Intensitätsmaxima auf. Diesen stimmen in ihren $1/d$ Werten und im relativen Intensitätsverhältnis mit den berechneten $h0l$ -Reflexen von Bi_3Ni überein (Abbildung 3.3, überlagertes Diffraktogramm in gelb). Somit wird das bekannte Modell^[62, 63] des Strukturerhalts des intermetallischen Teils aus $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ bei der Pseudomorphose durch die Röntgenbeugungsexperimente weitgehend bestätigt. Die ${}^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Fasern verbleiben parallel orientiert, sodass deren Periodizität entlang der Fasern in b^* wiedergegeben wird. Die diffusen Ebenen senkrecht zur b^* -Achse zeigen deutlich, dass eine Vielzahl von Bi_3Ni -Domainen bereits in einem $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristall gebildet wird und willkürlich

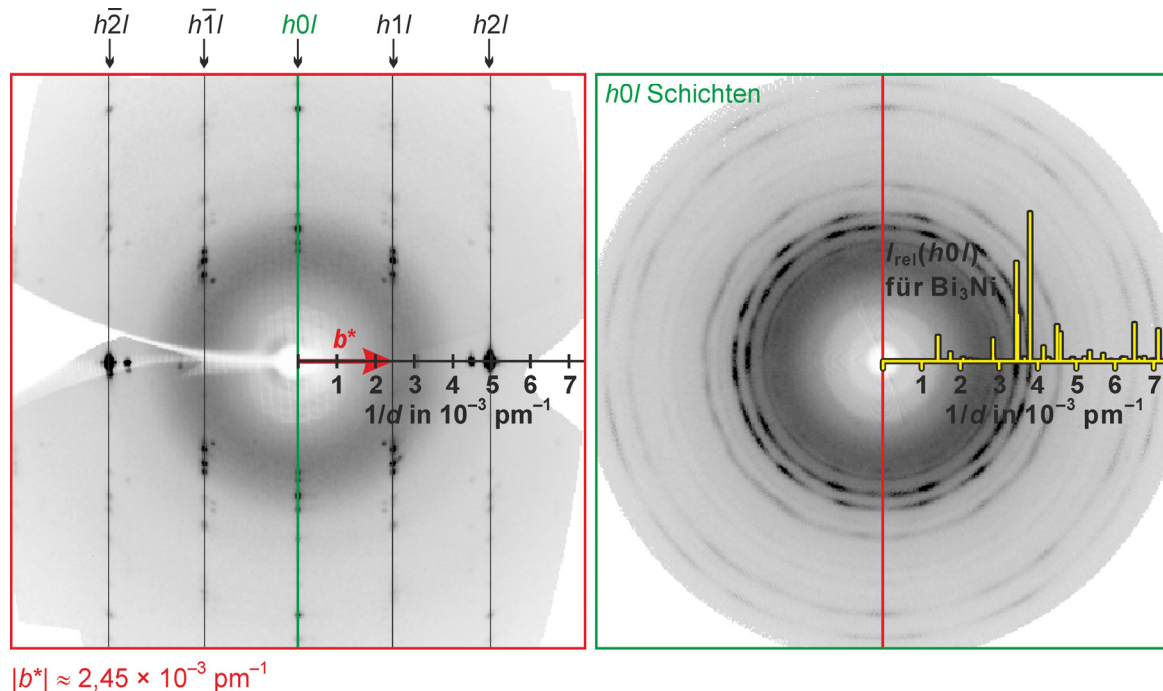


Abbildung 3.3: Rekonstruierte reziproke Schichten eines Kristalls nach der Pseudomorphose von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ zu Bi_3Ni bei 24°C . Dargestellt ist eine willkürlich gewählte reziproke Schicht (links), die senkrecht zu den beobachteten diffusen Ebenen orientiert ist. Eine ausgewählte diffuse Ebene ($h0l$ Schichten; rechts abgebildet) ist mit den berechneten relativen Intensitäten (I_{rel}) der $h0l$ Reflexe von $\text{Bi}_3\text{Ni}^{[94]}$ überlagert (Diffraktogramm in gelb).^[127]

bezüglich der ac -Ebene orientiert ist. Dennoch spiegelt die gute Übereinstimmung mit den berechneten relativen Intensitäten der $h0l$ Reflexe eine lokale Ordnung der ${}^1\text{[Bi}_3\text{Ni]}$ -Fasern wie in kristallinem Bi_3Ni wider. Bemerkenswert ist außerdem das Auftreten einiger Reflexe, die nicht der Periodizität entlang der b^* Achse folgen. In Anbetracht der offensichtlichen Korrelation mit der b^* Achse scheint sich trotz der milden Reaktionstemperatur von 24 °C eine beginnende Restrukturierung innerhalb des untersuchten Kristalls abzuzeichnen. Ebenso können die äußerst geringen Mengen von elementarem rhomboedrischen Bismut (Abbildung 3.2; $[012]$ -Reflex im Pulverdiffraktogramm) als Folgeprodukt der beginnenden Zersetzung der Bi_3Ni -Domains unter den reduktiven Reaktionsbedingungen interpretiert werden.

3.1.2 Bestimmung richtungsabhängiger physikalischer Eigenschaften von nanoskaligem Bi_3Ni

Die dehalogenierten $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalle, die für die Kontaktierung (Abbildung 3.4) eine hinreichende Größe aufwiesen, bildeten die Grundlage für weitere Messungen physikalischer Eigenschaften. Die Kenntnis zur kristallographischen Ausrichtung der ${}^1\text{[Bi}_3\text{Ni]}$ -Fasern darin ermöglichte die Interpretation der richtungsabhängigen Untersuchungen.

Die Übergangstemperatur (Onset-Temperatur) zum supraleitenden Zustand wurde unabhängig von den Synthesebedingungen bei ca. 4 K gefunden, was mit früheren Messergebnissen in Einklang steht.^[62] Jedoch zeigte sich im Vergleich zu den zuvor zugänglichen, stark fragmentierten ${}^1\text{[Bi}_3\text{Ni]}$ -Fasern ein deutlich schärferer Übergang bei einem gut erhaltenen Kristall paralleler ${}^1\text{[Bi}_3\text{Ni]}$ -Faserbündel (Abbildung 3.5; links). Offensichtlich erschweren die vielen Korngrenzen der pulverförmigen Proben (wie

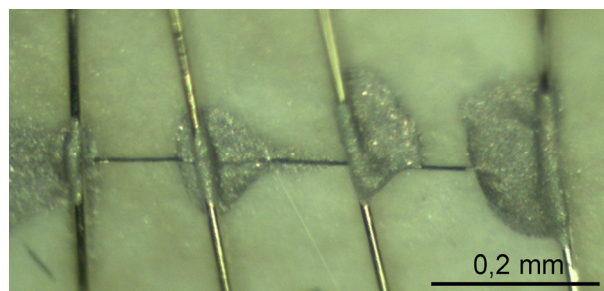


Abbildung 3.4: Deiodierter $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristall mit Vierpunkt-Kontaktierung.

Josephson Kontakte), einen durchgängigen, supraleitenden Pfad aufzubauen.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien offenbarten des Weiteren, dass auch in einem gut erhaltenen Kristall ein Tunnelnetzwerk zwischen den $\infty^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Faserbündeln existiert. Während mit steigender Stromstärke ein sprunghafter Übergang des dissipationslosen Suprastroms in einen widerstandsbehafteten, elektrischen Strom (ca. 3,3 mA bei $T = 2,0$ K) gefunden wurde, zeigte sich aufgrund der auftretenden Tunnelbarrieren mit verringernder Stromstärke reproduzierbar ein stufenweiser Abfall des Widerstands. Die Hysterese ist dabei stark temperaturabhängig (Abbildung 3.5; rechts).

Da keine Hinweise auf Nebenphasen, die für die weiteren Messungen relevant wären, im untersuchten Kristall gefunden wurden, konnten richtungsabhängige physikalische Eigenschaften bestimmt werden. Die Untersuchung des kritischen Magnetfeldes, bei dem der supraleitende Zustand zerstört wird, um eine parallele Spin-Ausrichtung zu ermöglichen, zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls im äußeren Magnetfeld (Abbildung 3.6). Bei einer Ausrichtung der $\infty^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Fasern parallel zum Magnetfeld wurde der größte bzw. senkrecht dazu der kleinste Wert für das kritische Magnetfeld gefunden, was gut mit Untersuchungen zu den Oberflächeneigenschaften von Bi_3Ni -Kristallen übereinstimmt, die in Bismut als

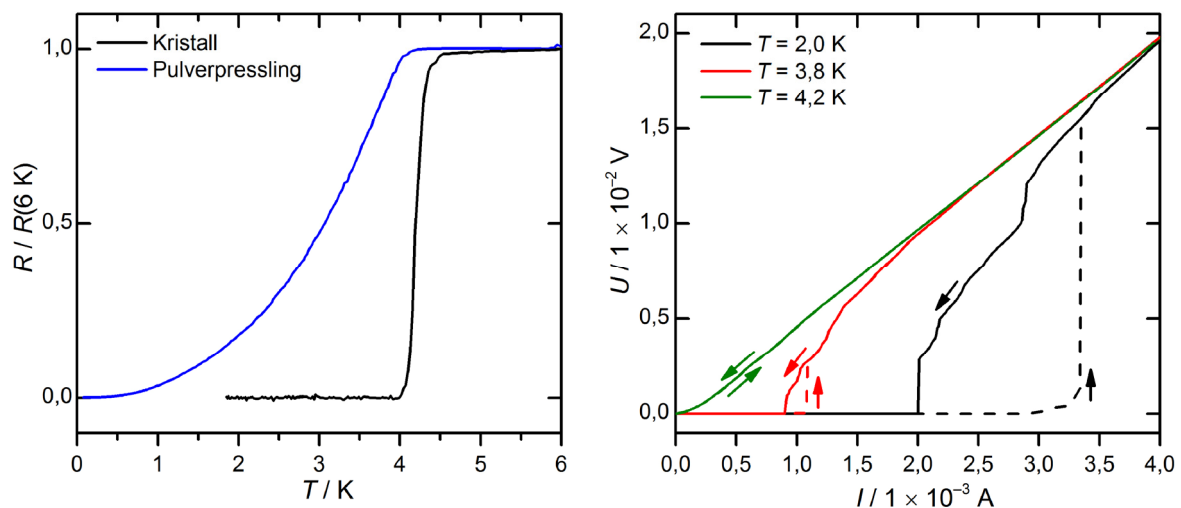


Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands eines dehalogenierten $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalls im Vergleich zu einem Pulverpressling aus fragmentierten $\infty^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Fasern (links) und Strom-Spannungs-Kennlinien eines dehalogenierten $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalls bei unterschiedlichen Temperaturen (rechts). Der elektrische Widerstand ist für die bessere Vergleichbarkeit relativ zum gemessenen Widerstand bei $T = 6$ K angegeben. Es wird ein dissipationsloser Suprastrom bis zu einer kritischen Stromstärke von ca. 3 mA bei $T = 2,0$ K ausgebildet

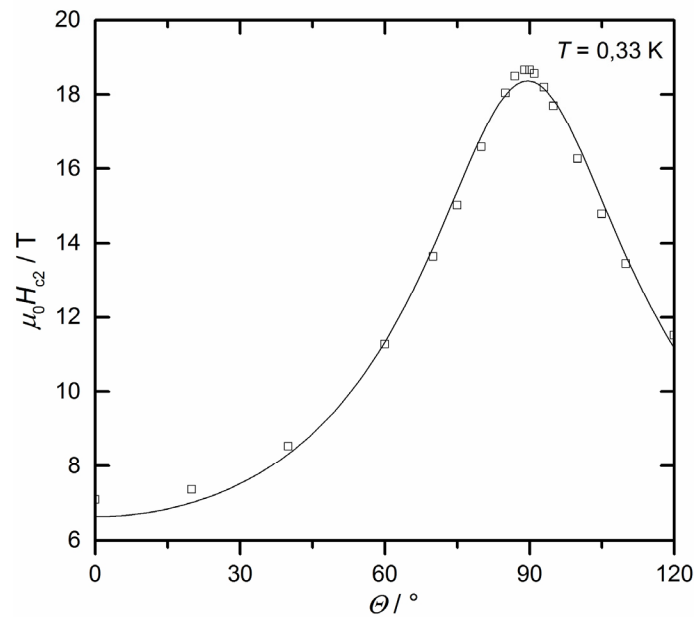


Abbildung 3.6: Kritisches Magnetfeld in Abhängigkeit von der Probenorientierung (θ) im Magnetfeld bei $T = 0,33 \text{ K}$. Die Orientierung der ${}^1\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Fasern parallel zum Magnetfeld entspricht $\theta = 90^\circ$ bzw. senkrecht dazu $\theta = 0^\circ$. Die Anpassung der Daten entsprechend der Ginzburg-Landau-Theorie für dreidimensionale anisotrope Supraleiter ist als durchgezogene Linie dargestellt.

Flussmittel hergestellt wurden.^[64] Die Änderung des kritischen Magnetfeldes in Abhängigkeit von der Orientierung ließ sich zudem sehr gut nach der Ginzburg-Landau-Theorie für dreidimensionale anisotrope Supraleiter modellieren. Es wird deutlich, dass eine parallele Ausrichtung des (äußeren) Magnetfeldes zur geringsten Störung des supraleitenden Pfades führt. Der intrinsisch vorhandene Ferromagnetismus sollte für eine domänenübergreifende Ordnung der magnetischen Momente ein ebenfalls parallel zu den ${}^1\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Fasern ausgerichtetes Magnetfeld ausprägen, und daher lediglich eine geringe Störung des supraleitenden Zustandes darstellen.

3.2 Pseudomorphose von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$

Die Basis für gezielte Untersuchungen zur Topochemie an Bismutsubhalogeniden bildet die Entdeckung, dass sich die in Kristalle von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ ^[86] enthaltenen Iodidionen quantitativ Deinterkalieren lassen, ohne dabei den intermetallischen Teil strukturell zu schädigen.^[65]

3.2.1 $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ — Kristallstruktur und Morphologie

Die Pseudomorphose wurde ebenfalls durch optimierte Synthesebedingungen ermöglicht. Analog zu der Präparationsmethode, die für die Dehalogenierung von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ konzipiert wurde, erfolgte die notwendige kontinuierliche Durchmischung des heterogenen Systems durch das Kochen unter Rückflussbedingungen. Die Präparationen sind im experimentellen Teil detailliert beschrieben (Kapitel 2.3.2). Innerhalb von zwei Tagen gelang die vollständige Dehalogenierung des Ausgangsstoffes (Anhang A1.1 sowie A2.1), wobei die nadelförmige Morphologie der Kristalle bis auf das Auffasern der Kristallenden sowie einige Risse parallel zur Nadelachse (d.h. entlang der langen Kanten der Kristalle) weitgehend unbeeinträchtigt blieb (Abbildung 3.7a und b). Der Vergleich von REM-Abbildungen basierend auf Sekundärelektronen bzw. HAADF (ringförmiges Weitwinkel-Dunkelfeld „high-angle annular dark field“) derselben Position eines deiodierten Kristalls zeigten parallelverlaufende dichte Bereiche, die von Haarrissen durchzogen sind. Offensichtlich wurde die Pseudomorphose von einer beträchtlichen Volumenkontraktion der Kristalle begleitet, die lokal zu annähernd parallel ausgerichteten Domänen der neuen Kristallstruktur führte.

Die Einkristallstrukturanalyse eines reduzierten Kristalls bestätigte sowohl die quantitative, topochemische Deinterkalation der Iodidionen als auch die

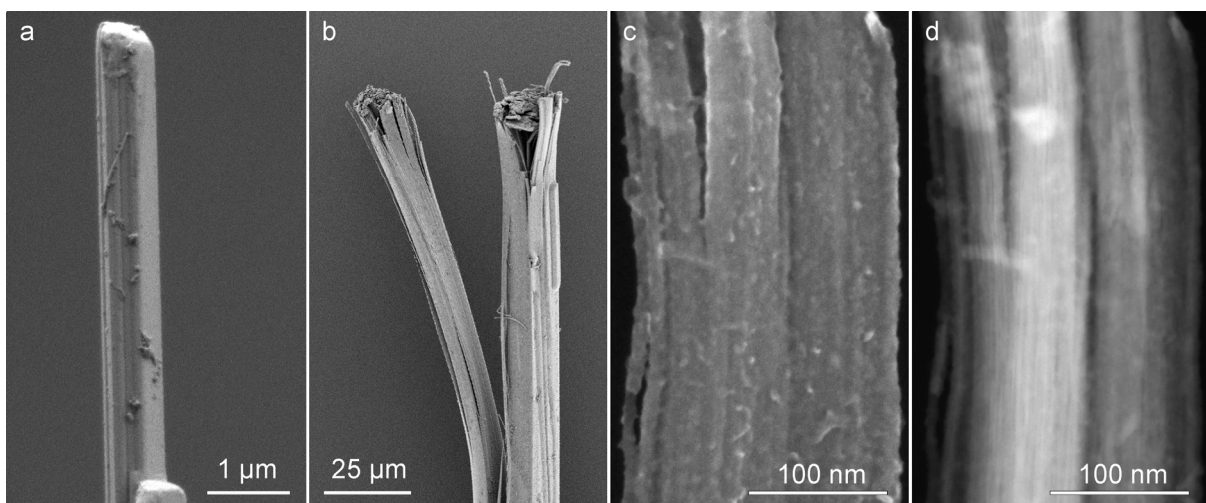


Abbildung 3.7: Elektronenmikroskopische Abbildungen von einem $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ -Kristall (a) und mehreren $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristallen (c-d). Die nadelförmige Morphologie der $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ -Kristalle (a) bleibt bei der Reduktion zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristallen (c) erhalten. Die Risse eines $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristalls sind im Sekundärelektronenbild (c) und als HAADF-Abbildung (d) der gleichen Position dargestellt.

Zusammenlagerung der im Prekursor enthaltenen, intermetallischen ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe, wodurch eine bis dato unbekannte und einzigartige Struktur entstand (Abbildung 3.8). Später wurde die mit $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ strukturell verwandte Verbindung $\text{Na}_{2,8}\text{Cu}_5\text{Sn}_{5,6}$ in der Literatur beschrieben. Sie enthält polyanionische ${}^1[\text{Sn}_{28}\text{Cu}_{25}]$ -Stäbe, die isostrukturell zu den ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäben sind und von Natrium-Ionen separiert werden. Für diese Verbindung ist es bisher nicht bekannt, ob die Natrium-Ionen durch Oxidation der intermetallischen Fragmente deintekaliert werden können.^[128]

$\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Imma* ($a = 1924(1)$ pm; $b = 421,9(2)$ pm; $c = 1165,6(5)$ pm; Anhang A4.1) und weist somit eine höhere Symmetrie auf als die monokline Kristallstruktur des Prekursors $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (*I2/m*; $a = 1852,1(3)$ pm; $b = 418,45(6)$ pm; $c = 1373,8(3)$ pm; $\beta = 90,42(2)^\circ$). Das Strukturmodell für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und die Phasenreinheit wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie (Anhang A3.1) geprüft.

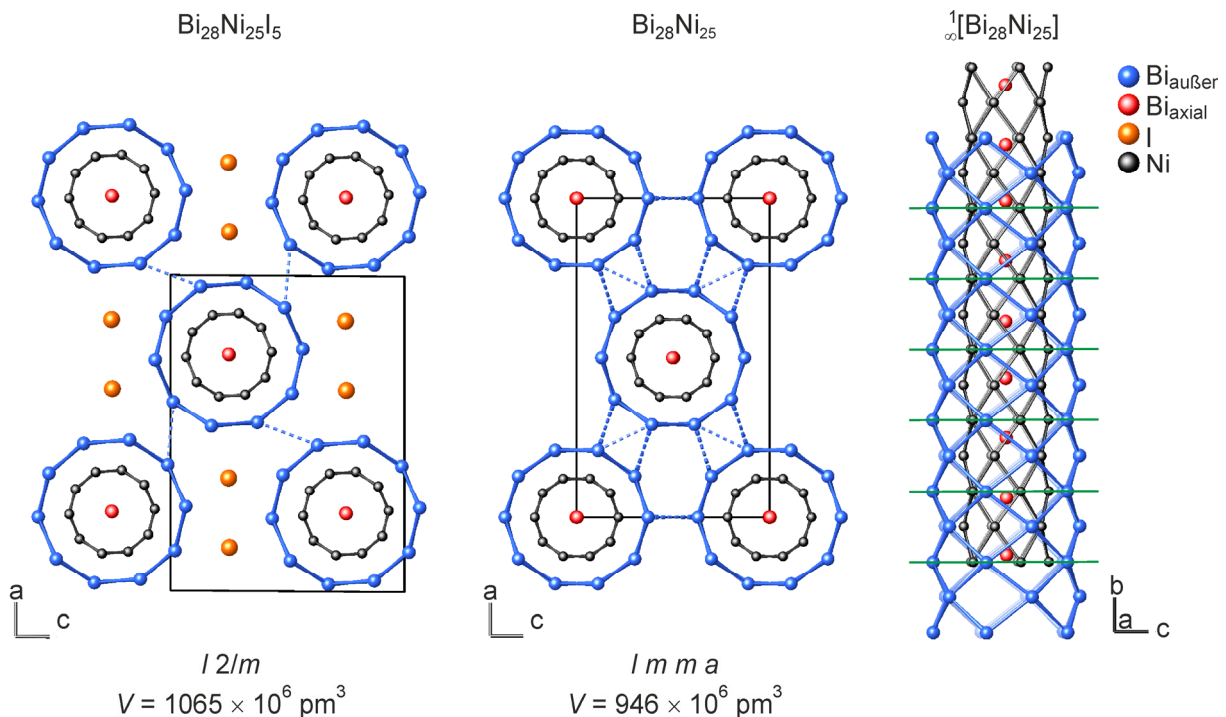


Abbildung 3.8: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ ^[86] (links) und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (Mitte) mit gleicher Skalierung und Blickrichtung entgegen b . In beiden Kristallstrukturen weisen die ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe (rechts) sechs Bi_{axial} -Atome (rot markiert) pro fünf Translationseinheiten entlang b (grün markiert) auf. Gestrichelte Linien repräsentieren kurze Abstände zwischen benachbarten ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäben. Die Bi-Ni-Bindungen wurden für eine übersichtlichere Darstellung der räumlichen Anordnung nicht eingezeichnet.

Die dekagonalen, intermetallischen Stäbe weisen einen effektiven Durchmesser von ca. 1,2 nm ($c(\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}) = 1165,6(5)$ pm) auf und lassen sich formal in eine äußere Bi-Röhre und eine innere Ni-Röhre sowie weitere Bi_{axial} -Atome auf der zentralen Achse unterteilen (Abbildung 3.8, rechts). Das rautenförmige Motiv des äußeren Bi-Netzes unterscheidet sich von den Bi-Ringen mit Sesselkonformation, wie sie in doppelwandigen Bi-Nanoröhren vermutet werden.^[61, 129] Die Bi_{axial} -Atome auf der zentralen Achse ordnen sich mit einer von der restlichen Struktur abweichenden Periodizität an. Analog zur Beschreibung der Kristallstruktur^[86] des Prekursors $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ wurden zwei teilbesetzte Lagen der Bi_{axial} -Atome gefunden, wobei die Besetzungsparameter und interatomaren Abstände ($> 338,1(6)$ pm) auf eine geordnete Abfolge schließen ließen (Tabelle 3.1). Es sind sechs Bi_{axial} -Atome pro fünf Translationseinheiten entlang b vorhanden (Abbildung 3.8, rechts), wobei jedoch keine Kohärenz zwischen den benachbarten Stäben vorliegt und somit keine Überstruktureflexe für die Ausordnung innerhalb der einzelnen $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe beobachtet wurden. Stattdessen führte die Stabfehlordnung zur diffusen Streuung in Ebenen.^[65] Mit der Neuordnung der intermetallischen Stäbe geht die Verkleinerung der Elementarzelle entlang c ($\Delta c/c = -15\%$) und eine geringfügig Vergrößerung entlang a ($\Delta a/a = +4\%$) einher, wobei sie sich einer pseudo-hexagonalen Metrik annähert ($a/c = \sqrt{2,7}$). Das Zellvolumen verringert sich dabei um 11 %. Dies entspricht einer Volumendifferenz pro Iodidion von ca. $29,6 \times 10^6$ pm³ bzw. 17,8 cm³/mol.

Tabelle 3.1: Wyckoff-Lagen, Besetzungsparameter, Ortskoordinaten und isotroper U_{iso} (/ pm²) bzw. äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (/ pm²) für die Atome in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors der anisotropen Auslenkung sind in Anhang A4.2 angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Besetzungsparameter	x	y	z	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1	$4e$	1	$1/2$	$1/4$	0.8706(1)	354(4)
Bi2	$8i$	1	0,36999(6)	$3/4$	0.80190(9)	324(3)
Bi3	$8i$	1	0,29014(5)	$1/4$	0.61100(9)	296(3)
Bi4	$4a$	0,2	$1/2$	$1/2$	$1/2$	160(20)
Bi5	$8h$	0,2	$1/2$	0,662(1)	0,4967(3)	200(10)
Ni1	$4e$	1	$1/2$	$3/4$	0.7165(3)	200(10)
Ni2	$8i$	1	0.4235(2)	$1/4$	0.6763(3)	257(8)
Ni3	$8i$	1	0.3780(2)	$3/4$	0.5686(3)	258(8)

Tabelle 3.2: Synopse über kristallographische und strukturelle Daten von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$.

	<i>A</i> : $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ ^[86]	<i>B</i> : $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$	$\Delta_{\text{rel}} =$ $(B-A) / A$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	
Raumgruppentyp	<i>I2/m</i>	<i>Imma</i>	
Zellparameter			
<i>a</i> / pm	1852,1(3)	1924(1)	+4 %
<i>b</i> / pm	418,45(6)	421,9(2)	+1 %
<i>c</i> / pm	1373,8(3)	1165,6(5)	−15 %
β / °	90,42(2)	90	
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	1064,7(3)	946,2(8)	−11 %
<i>Z</i>	0,8	0,8	
$\rho_{\text{berechnet}}$ / [g cm ^{−3}]	9,924	10,276	+4 %
interatomare Abstände <i>d</i> / pm*			
Ni—Ni (Mittelwert)	261(1)	262(2)	±0 %
Ni—Bi _{außen} (Mittelwert)	275(3)	273(3)	−1 %
Ni—Bi _{axial} (Mittelwerte)	Bi7: 272(1) (269,6 bis 273,3) Bi6: 279(24) (251,7 bis 305,8) gewichtet: 277(17)	Bi4: 272(2) (269,4(3) bis 273,9(3)) Bi5: 279(26) (252,0(4) bis 309,3(5)) gewichtet: 277(18)	±0 %
Bi _{außen} —Bi _{außen} für einen $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stab (Mittelwert)	339(1)	339(4)	±0 %
Bi _{axial} —Bi _{axial}	> 338(1)	> 347,5(9)	+3 %
Bi···Bi zwischen benachbarten $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäben	> 368,1(2)	> 359,0(3)	−2 %
Spezielle geometrische Angaben			
Anzahl <i>d</i> (Bi—Bi) < 390 pm zwischen benachbarten $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäben	4 je Elementarzelle	24 je Elementarzelle	
Querschnitt der $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe	entlang <i>a</i> : ca. 864 pm entlang <i>c</i> : ca. 869 pm (Δ : 5 pm)	entlang <i>a</i> : ca. 848 pm entlang <i>c</i> : ca. 864 pm (Δ : 16 pm)	
<i>a/c</i> ($\sqrt{3}$ für hexagonale Metrik)	$\sqrt{1,8}$ ($\beta = 90,42(2)^\circ$)	$\sqrt{2,7}$	

* Bi_{außen} repräsentiert die Bismutatome der äußeren Röhre und Bi_{axial} die Bismutatome auf dem zentralen Kanal der $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe. Für mehrere Abstände sind der Mittelwert und die Standardabweichung der Mittelung angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte (bis zu 0,6 pm) wurde vernachlässigt. Die detaillierte Liste der ausgewählten, interatomaren Abstände ist in Anhang A4.3 zusammengestellt.

Biltz führt jedoch deutlich größere Volumeninkremente für Iodidionen gegenüber einwertigen Gegenionen bzw. für Iodatome von $34 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bzw. $24,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ auf.^[130] Auch auf Basis des Ionenradius im Kristall^[131] (206 pm) sowie des effektiven Ionenradius (220 pm) für Iodidionen nach *Shannon* berechnen sich größere molare Volumina der Iodidionen von 22,0 und $26,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$.^[132] Es wird deutlich, dass trotz der Kontraktion noch Lücken zwischen den intermetallischen Stäben verbleiben. Bemerkenswerterweise tritt bei der Zusammenlagerung eine geringe gleichgerichtete Drehung aller ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe um $4,5^\circ$ auf. Dadurch werden viele kürzere Inter-Stab-Abstände etabliert [$d(\text{Bi}-\text{Bi}) > 359,0(2)$] und der kreisrunde Querschnitt der Stäbe geringfügig elliptisch verzerrt. Ein detaillierter Vergleich der strukturellen Eigenschaften beider Verbindungen ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

3.2.2 Mechanismus der topochemischen Reduktion

Über den Mechanismus der heterogenen Reaktion ist bisher nur wenig bekannt. Gesichert erscheint die Vorstellung, dass die im Prekursor oxidiert vorliegenden intermetallischen Teilbereiche selektiv reduziert werden und dabei eine neue Anordnung einnehmen bzw. neue Bindungen aufbauen können. Dieser Syntheseweg wurde am Beispiel von Bismutmonoiodid als „top-down-bottom-up“-Strategie bezeichnet.^[61]

Für ein besseres Verständnis des mechanistischen Ablaufs der Pseudomorphose wurden nun die auftretenden Zwischen- bzw. Nebenprodukte näher charakterisiert. Ein Nebenprodukt der Reduktion ist Lithiumiodid, das in Ethanol gelöst und separiert werden konnte (Abbildung 3.9; links). In einer Säure-Base-Reaktion wird überschüssiges *n*BuLi mit Ethanol zu Butan und Lithiumethanolat deaktiviert, welches sich an Luft zu Li_2CO_3 (Zabuyelit) umsetzt. Außerdem wird ein Teil der schwach sauren Protonen des Ethanols am suspendierten Feststoff zu elementarem Wasserstoff reduziert, der durch die reduktive Wirkung des gebildeten Gasgemischs gegenüber PdCl_2 in wässriger Lösung nachgewiesen werden konnte (Anhang A3.2).^[133] Durch das Verzichten auf den protischen Waschschriff mit Ethanol wurde ein Phasengemisch aus $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und Lithiumiodid erhalten (Abbildung 3.9; rechts). Demnach kann eine intermediäre Interkalation von Lithium oder *n*-Butyl-Anionen in die intermetallische Verbindung im Sinne einer Substitutionsreaktion gegen die Iodidionen ausgeschlossen

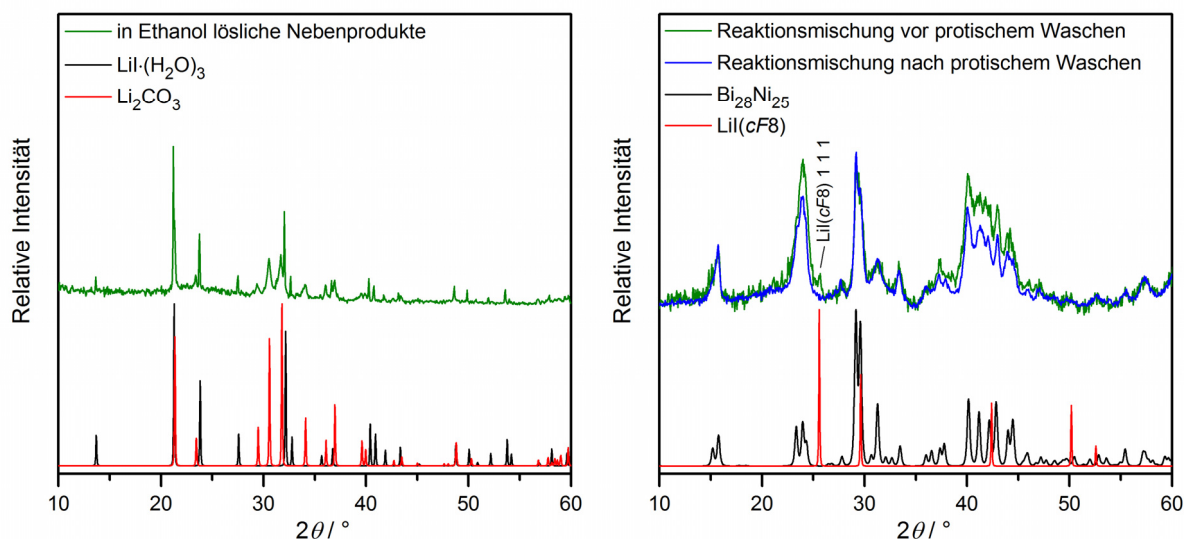


Abbildung 3.9: Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) von Zwischen- bzw. Nebenprodukten der Reduktion von Bismutsubhalogeniden mit $n\text{BuLi}$. Die Diffraktogramme für Lithiumiodidtrihydrat^[134], Lithiumcarbonat^[135], alpha-Lithiumiodid^[136] und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ wurden aus den kristallographischen Daten berechnet.^[127]

werden. Die Reduktion des Ethanol beruht auf dem Überschuss an Elektronen in der intermetallischen Verbindung und dem dadurch stark erniedrigten Redoxpotential.

Die gesamte Reaktion läuft offensichtlich heterogen an der Oberfläche der $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ -Kristalle ab, wobei nur ein kontinuierlicher Reduktionsprozess mit Adsorptions- und Desorptionsschritten im Hinblick auf die begrenzte zugängliche Fläche realistisch erscheint. Durch die Adsorption von n -Butyl-Gruppen an den Kristallen wird der Elektronenübertrag auf die intermetallische Teilstruktur ermöglicht. Eine gleichzeitige Kupplungsreaktion zu n -Oktan mit anschließender Desorption gibt die Kristalloberfläche für weitere $n\text{BuLi}$ -Moleküle frei. Die übertragenen Elektronen führen zur Mobilisierung der Iodidionen. Diese diffundieren, begünstigt durch die Ladung der Lithium-Kationen, an die Kristalloberfläche und werden mit diesen als das beobachtete Lithiumiodid gefällt.

Eine Reaktion der Iodidionen mit den intermediären Butylradikalen zu 1-Iodbutan erscheint zwar möglich, dieses reagiert jedoch mit $n\text{BuLi}$ ebenfalls zu n -Oktan und Lithiumiodid weiter.^[137] Die geringen Mengen an n -Oktan konnten aber im Überschuss von n -Hexan bisher nicht nachgewiesen werden. Mit der topochemischen Deinterkalation der Iodidionen vollzieht sich die Neuordnung der intermetallischen Stäbe zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (Abbildung 3.10).

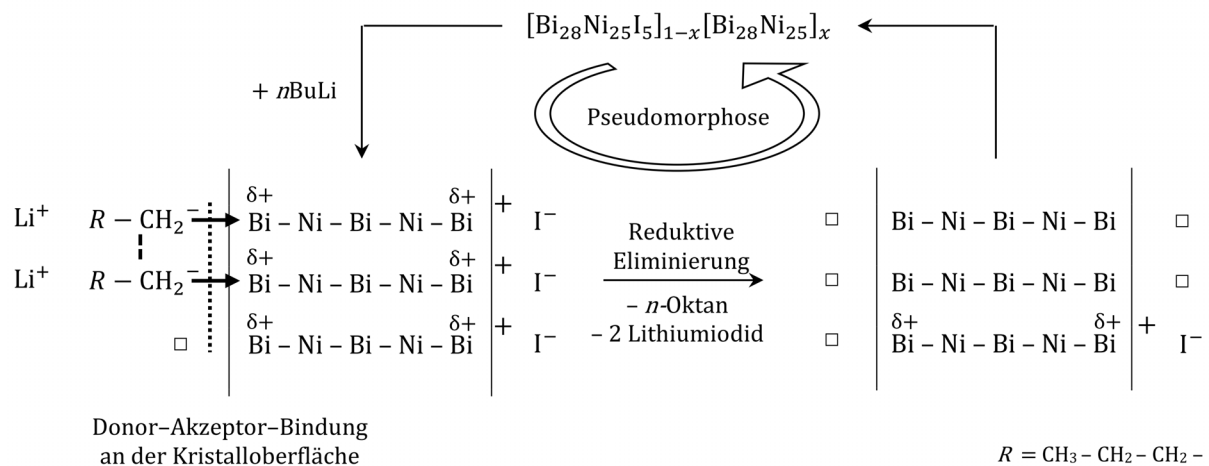


Abbildung 3.10: Möglicher Reaktionsmechanismus der Pseudomorphose.

Sowohl das Auffächern der Kristalle an den Nadelenden als auch kappenartige Ablagerungen (Abbildung 3.11) deuten darauf hin, dass die Iodidionen bevorzugt parallel zu den intermetallischen Stäben entlang b diffundieren. Die bei der Zusammenlagerung entstehenden Risse eröffnen zudem weitere Diffusionskanäle.

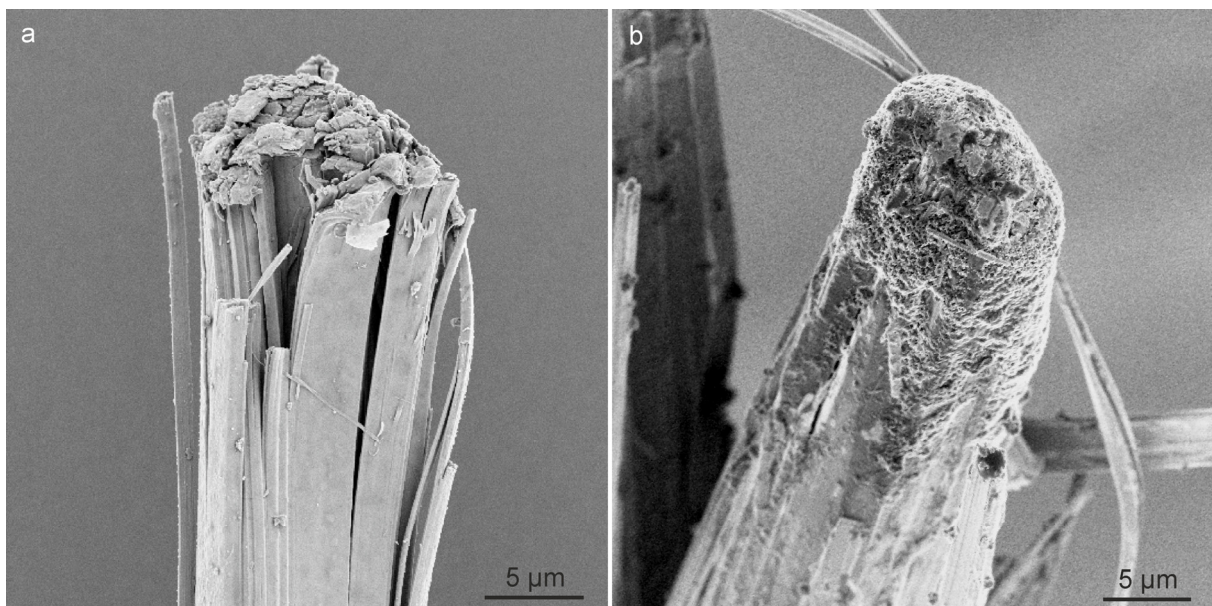


Abbildung 3.11: REM-Abbildungen von Nadelenden der $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristalle. Die Nadelenden der $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristalle fasern auf (a) und besitzen teils kappenartige Ablagerungen (b).

3.2.3 Analyse der elektronischen Struktur und chemischen Bindung sowie der physikalischen Eigenschaften

Zur Ermittlung der Auswirkungen der Reduktion auf die elektronische Struktur des Prekursors wurden skalarrelativistische Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen für Feststoffe durchgeführt. Um die Ordnung der Bi_{axial}-Atome zu berücksichtigen, wurden mehrere Modelle entwickelt, die sich von den Kristallstrukturen von Bi₂₈Ni₂₅I₅ und Bi₂₈Ni₂₅ durch eine geänderte Periodizität der Bi_{axial}-Atome unterscheiden und somit die näherungsweise Beschreibung ohne eine vergrößerte Elementarzelle (z. B. fünffache Überstruktur) ermöglichen. Hierzu wurden nur die Bi_{axial}-Atome auf den vierzähligen Wyckoff-Lagen (Bi4 in 4*a* für Bi₂₈Ni₂₅ und Bi7 in 4*f* für Bi₂₈Ni₂₅I₅) betrachtet. Durch einen klassengleichen Symmetrieabstieg unter Verlust der Zentrierungen wurden diese in je zwei Lagen (2*a* und 2*d* in *Pmna* für Bi₂₈Ni₂₅ und 2*b* und 2*d* in *P2/n* für Bi₂₈Ni₂₅I₅) überführt, sodass unterschiedliche Besetzungen mit äquidistanten Bi_{axial}-Bi_{axial}-Abständen modelliert werden konnten (Tabelle 3.3; Anhang A5.1 und A5.2). Für die Modelle mit einer Besetzung, die annähernd den Einkristallstrukturen entsprechen, werden niedrigere Gesamtenergien errechnet ($E(\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}) = -4223,50 \text{ eV}$) als für die Modelle mit unbesetzten Bi_{axial}-Atomen ($E(\text{Bi}_{25}\text{Ni}_{25}) = -4107,54 \text{ eV}$) oder mit höherer Besetzung ($E(\text{Bi}_{30}\text{Ni}_{25}) = -4165,66 \text{ eV}$). Daher wurden die Modelle Bi_{27,5}Ni₂₅ und Bi_{27,5}Ni₂₅I₅ für die Auswertung verwendet.

Die strukturelle Ähnlichkeit der intermetallischen Stäbe im Bismutsubiodid und der reduzierten intermetallischen Phase, spiegelt sich deutlich in den ermittelten

Tabelle 3.3: Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsparameter der Bi_{axial}-Atome und Raumgruppentypen der Modelle für die quantenchemischen Rechnungen zu Bi₂₈Ni₂₅I₅ und Bi₂₈Ni₂₅.

Modell	Raum- gruppentyp	Wyckoff- Lage	Bi _{axial} -Atome				$d(\text{Bi}_{\text{axial}}\text{-Bi}_{\text{axial}}) / \text{pm}$
			Besetzungs- parameter	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Bi ₂₅ Ni ₂₅	<i>Imma</i>	4 <i>a</i>	0	1/2	1/2	1/2	-
Bi _{27,5} Ni ₂₅	<i>Pmna</i>	2 <i>a</i>	1	1/2	0	1/2	421,9(2) ($\equiv b$)
Bi ₃₀ Ni ₂₅	<i>Imma</i>	4 <i>a</i>	1	1/2	1/2	1/2	211 ($\equiv b/2$)
Bi ₂₅ Ni ₂₅ I ₅	<i>I2/m</i>	4 <i>f</i>	0	1/4	1/4	3/4	-
Bi _{27,5} Ni ₂₅ I ₅	<i>P2/n</i>	2 <i>b</i>	1	0	1/2	1/2	418,45(6) ($\equiv b$)

elektronischen Bandstrukturen und Zustandsdichten wider (Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 sowie Anhang A7.1 für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$).

Die berechneten partiellen Zustandsdichten zeigen, dass die Bänder nahe dem Fermi-Niveau maßgeblich durch Bi-6*p*-, Ni-3*d*-Zustände gebildet werden, wobei letztere fast vollständig gefüllt vorliegen (Abbildung 3.12). Nahe dem Fermi-Niveau weisen die Bänder beider Verbindungen in ähnlichen Richtungen grundsätzlich den gleichen Verlauf auf. Eine Reihe von Bändern kreuzt dabei das Fermi-Niveau, was auf ein Metall ohne bevorzugte Richtung der Elektronenleitung hindeutet. Allerdings tritt eine unterschiedlich stark ausgeprägte Dispersion dieser Bänder auf. Vor allem in den Γ -X-

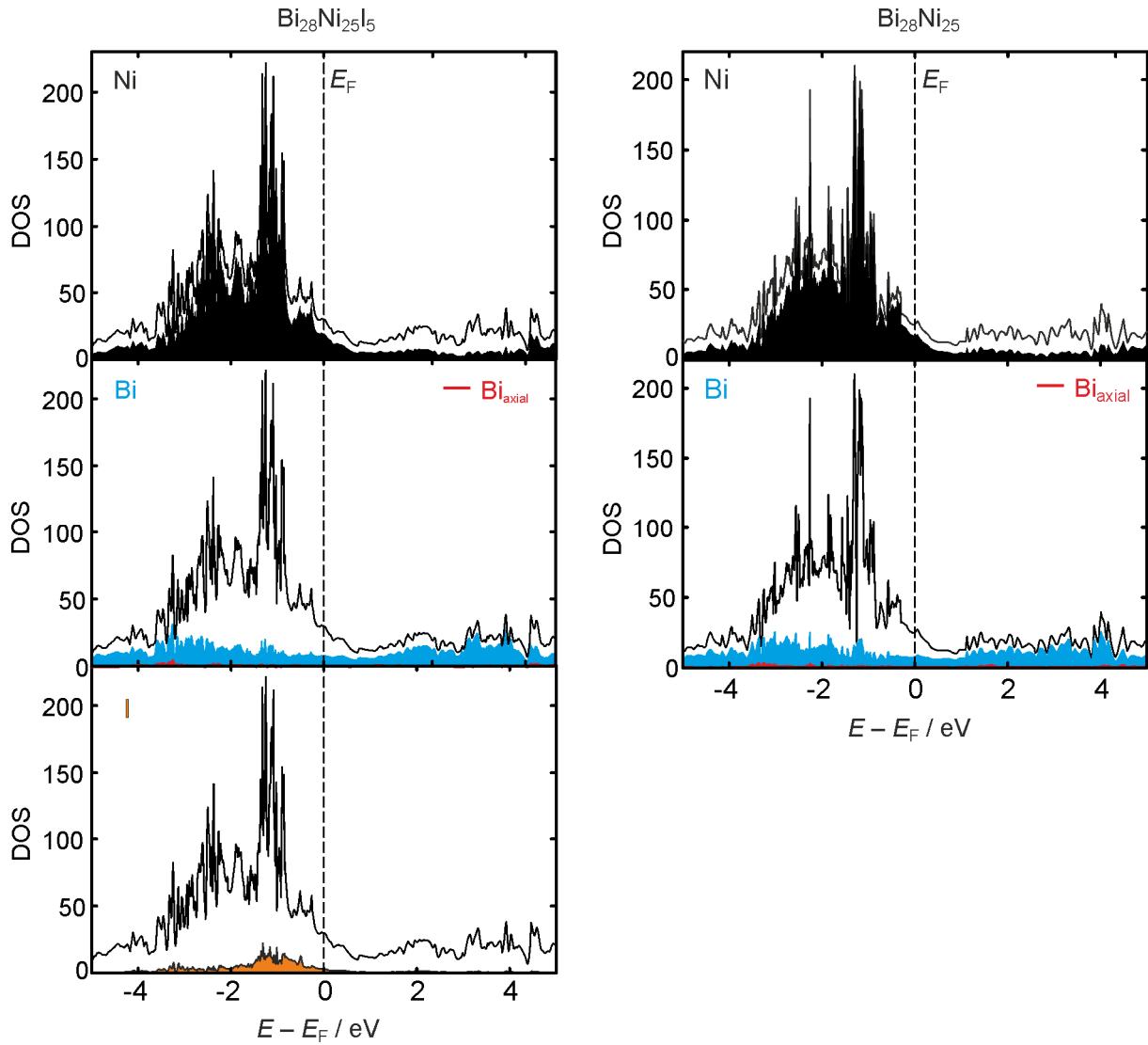


Abbildung 3.12: Zustandsdichten und partielle Zustandsdichten für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ auf der Basis der Modelle $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (links) und $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$ (rechts). Die Zustandsdichten sind in Zuständen pro eV und Zelle angegeben.

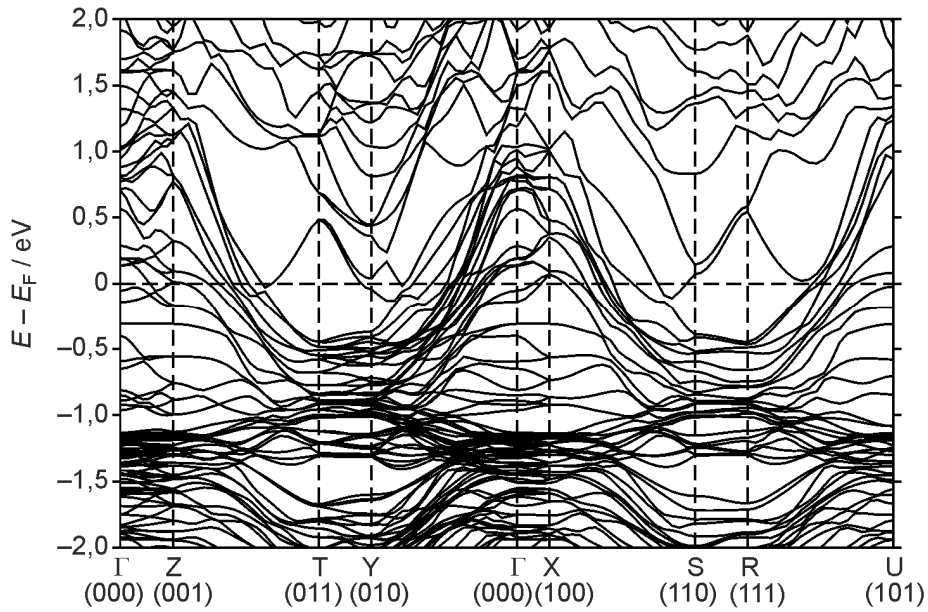


Abbildung 3.13: Bandstruktur für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$.

und Γ -Z-Richtungen, die mit den Wechselwirkungen senkrecht zu den Stabachsen der ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe in Verbindung stehen, verlaufen die Bänder verhältnismäßig flach. Während innerhalb der intermetallischen Stäbe starke Wechselwirkungen vorliegen, sollte ein elektrischer Transport zwischen ihnen angesichts der eher schwachen Wechselwirkung gehemmt sein. Widerstandsmessungen am $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Einkristall zeigen eine gute metallische Leitfähigkeit entlang der Stabachsen der ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäbe, also in b -Richtung ($\rho(300 \text{ K}) = 7,1 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Erwartungsgemäß für einen stark gestörten Leiter ist der Temperaturgradient sehr klein; er beträgt nur $10^{-8} \Omega\text{mK}^{-1}$ (Anhang A6.1). In Suszeptibilitätsmessungen wird konsequenterweise Pauli-Paramagnetismus beobachtet, der von einem großen diamagnetischen Beitrag überlagert ist (Anhang A6.2).^[65] Sowohl $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ als auch $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ zeigen zudem bei Temperaturen unterhalb 20 K und kleinem angelegten Feld ($\mu_0 H = 5 \text{ mT}$) magnetische Ordnung. Dabei ergibt sich für die reduzierte Phase ein erhöhtes magnetisches Moment im Vergleich zum Subiodid.

Auf dem Hintergrund der ähnlichen Bandstrukturen und nahezu unveränderten Zustandsdichten unterscheidet sich $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ vom Subiodid im Wesentlichen durch die erhöhte Fermi-Energie (ca. +0,9 eV), also eine größere Elektronenzahl im Bindungssystem der intermetallischen Stäbe. Die sich daraus ergebenden Änderungen der Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den intermetallischen Stäben wurde mittels COHP analysiert (Anhang A7.2). Die zusätzlichen Elektronen füllen zuvor

unbesetzte bindende $\text{Bi}_{\text{au\ss en}}\text{--Bi}_{\text{au\ss en}}$ -Zustände der äußeren Röhre. Im Gegensatz dazu werden weitere antibindende $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{--Bi}_{\text{axial}}$ -Zustände gefüllt, wodurch sich die mittleren $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{--Bi}_{\text{axial}}$ -Abstände entsprechend der ungünstigeren elektronischen Situation vergrößern (Tabelle 3.2). Die integrierte COHP (–ICOHP) verdeutlicht, dass im Prekursor das Fermi-Niveau exakt zwischen einer insgesamt bindenden Situation der $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{--Bi}_{\text{axial}}$ -Zustände (bei niedrigerer Energie) und einer antibindenden (bei höherer Energie) liegt. Da gleichzeitig der maximale –ICOHP-Wert für die heteroatomaren Wechselwirkungen der Röhren erreicht wird, besitzen die geladenen $[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]^{5+}$ -Stäbe offenbar die optimale Elektronenzahl (Abbildung 3.14). In thermischen Analysen mittels DSC wurde gezeigt, dass die ungünstigere elektronische Situation der reduzierten Phase mit dessen Metastabilität einhergeht. $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ zersetzt sich unter thermischer Aktivierung bei ca. 145(5) °C in BiNi und Bi_3Ni .^[65]

Über die gewonnenen Kenntnisse aus den elektronischen Bandstrukturen und Zustandsdichten hinausgehend wurden die Bindungsverhältnisse in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ mittels topologischer Analyse der Elektronendichte und dem Elektronenlokalisierbarkeitsindikator charakterisiert.^[118] ELI-D wird dabei zur Klassifizierung des 3D-Realraums genutzt, wodurch verschiedene Regionen wie

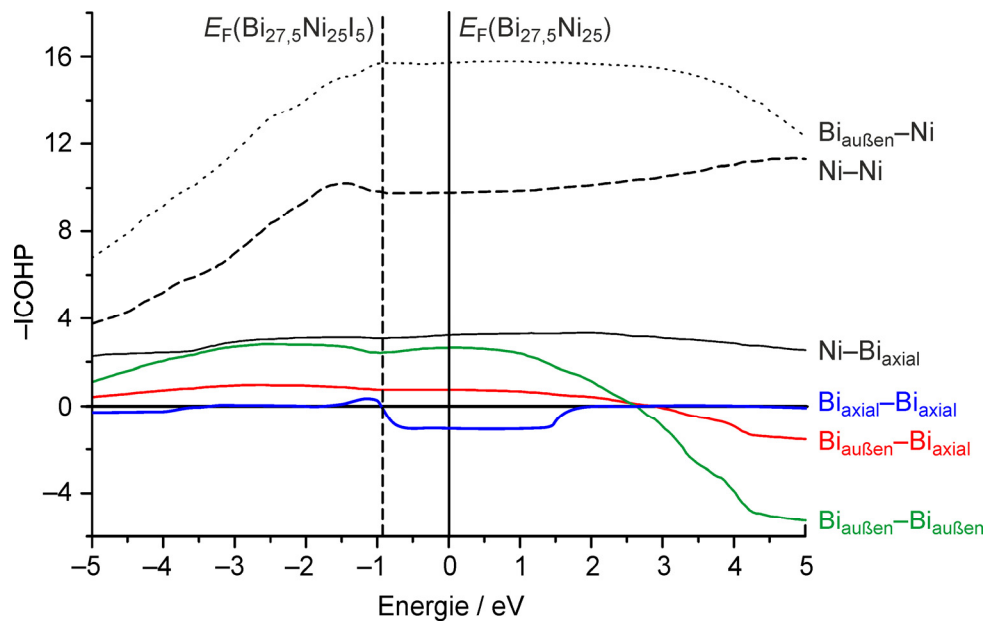


Abbildung 3.14: –ICOHP für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$. Die Änderung der Fermi-Energie (E_F) im Vergleich zum Prekursor ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Atomkerne, einsame Elektronenpaare oder chemische Bindungen angezeigt werden. Des Weiteren wird eine Populationsanalyse der Basins ermöglicht.

Im Subiodid werden zwischen den Iodidionen und den $[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]^{5+}$ -Stäben keine Attraktoren gefunden, was die rein elektrostatische Natur der Wechselwirkung aufzeigt. Ebenso liefert ELI-D sowohl für das Subiodid als auch die reduzierte Phase keine Attraktoren zwischen den intermetallischen Stäben. Dies bestätigt abermals die Schwäche dieser Wechselwirkungen, die somit von der verwendeten Berechnungsmethode nicht mehr abgebildet werden können. Zwischen den rautenförmig angeordneten Ni-Atomen bestehen starke paarweise Ni-Ni-Bindungen, die sich als elektronenreiche Basins (ca. 2,5 Elektronen) abbilden (Abbildung 3.15). Die Region im Inneren der Nickelröhre ist hingegen elektronenarm und beinhaltet zum einen delokalisierte Ni-Bi_{axial}-Bindungen mit insgesamt ca. 0,4 bis 0,6 Elektronen und zum anderen stärkere Bi_{axial}-Bi_{axial}-Bindungen, welche sich als ringförmige Basins, die mit 0,2 Elektronen besetzt sind, darstellen (Abbildung 3.16). Folglich besteht nur eine schwache Bindung zwischen den Bi_{axial}-Atome und den umgebenden Röhren. Eine ähnliche Situation liegt auch in der Kompositstruktur des Hochdruckallotropes Bismut-III vor.^[138] Zwischen den konzentrischen Röhren werden Bi+4Ni- bzw. Bi+2Ni-Mehrzentrenbindungen als polysynaptische^[118] Basins gefunden, die 0,7 bis 1,7 Elektronen beinhalten (Abbildung 3.17).

Das intermetallische Bindungssystem verhält sich insgesamt wie ein strukturell rigides Elektronenreservoir, das Änderungen der Elektronenanzahl zulässt und dadurch die reduktive Pseudomorphose ermöglicht.

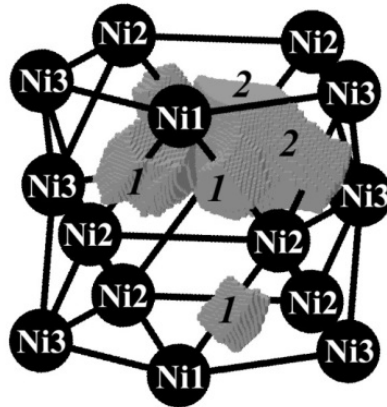


Abbildung 3.15: ELI-D-Basins zwischen den rautenförmig angeordnete Ni-Atomen eines intermetallischen Stabs in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ berechnet auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$. Die Basins ordnen sich folgenden Atomen zu: 1. Ni(1)–Ni(2), 2. Ni(2)–Ni(3).

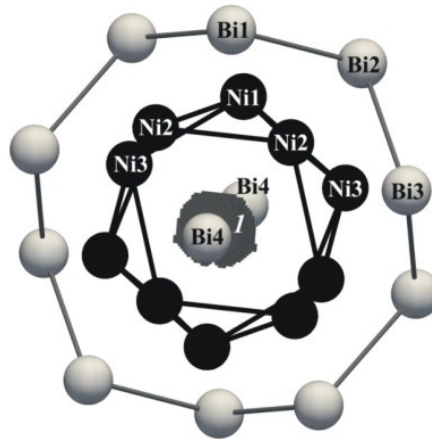


Abbildung 3.16: ELI-D-Basin zwischen den Bi_{axial} -Atomen eines intermetallischen Stabs in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ berechnet auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$.

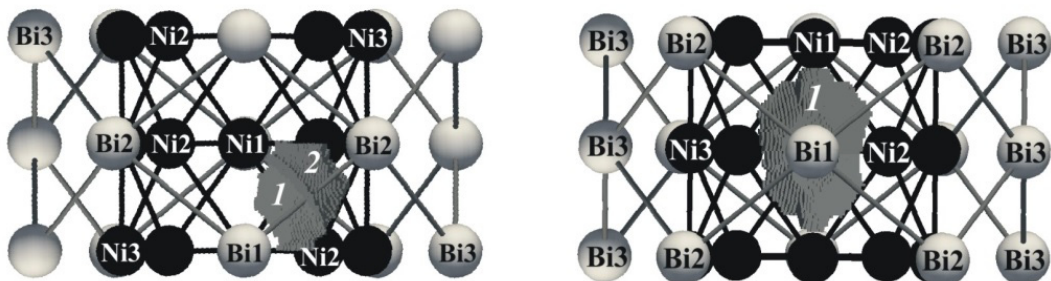


Abbildung 3.17: ELI-D-Basins zwischen den Bi- und Ni-Atomen der konzentrischen Röhren eines intermetallischen Stabs in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ berechnet auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$. Die Basins ordnen sich folgenden Atomen zu: links: 1. Ni(1)–Ni(2)–Bi(1) und 2. Ni(1)–Ni(2)–Bi(2) sowie rechts: 1. Ni(1)–Ni(1)–Ni(2)–Ni(2)–Bi(1).

3.3 Pseudomorphose von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ zu $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$

Ausgehend von den gezeigten Pseudomorphosen von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ erschien es lohnenswert, die Reaktivität weiterer Bismutsubhalogenide mit eindimensionaler intermetallischer Teilstruktur unter milden reduktiven Bedingungen zu untersuchen. Dafür bieten sich vor allem die quaternären Verbindungen $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}^{[84]}$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2^{[85]}$ an, da strukturelle Ähnlichkeiten zwischen den den ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ - und ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]^{n+}$ -Stäben ($n = 1$ oder 2) vorliegen (Abbildung 3.18). Zudem erscheinen die ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]^{n+}$ -Stäbe nicht nur strukturell hinreichend starr, sondern sind bekanntermaßen bezüglich ihrer Ladungen anpassungsfähig. Die iodreichere Phase $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ bietet außerdem im Vergleich zu $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ größere Abstände zwischen den benachbarten ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]^{2+}$ -Stäben, wodurch eine geringere Hinderung der Diffusion bei einer topochemischen Deinterkalation der Iodidionen zu erwarten ist.

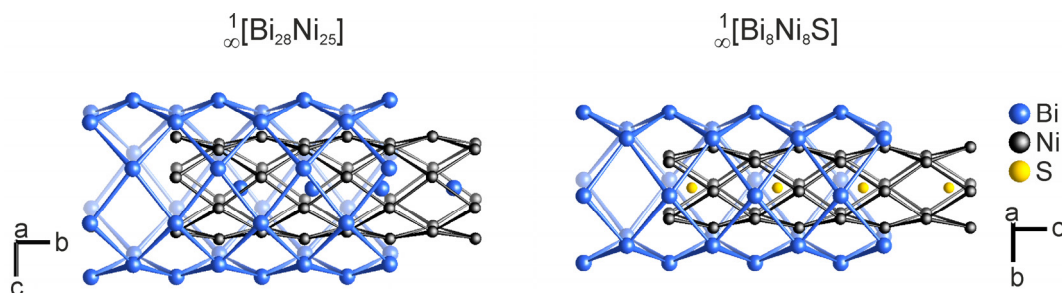


Abbildung 3.18: Eindimensionale intermetallische Teilstrukturen von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (links) und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_n$ ($n = 1$ oder 2 ; rechts). Die heteroatomaren Bindungen wurden für eine übersichtlichere Darstellung der räumlichen Anordnung nicht eingezeichnet. Die Abbildungen sind gleich skaliert.

3.3.1 Teilweise Reduktion von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$

Kristalle der iodärmeren Phase $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ wurden nach der literaturbekannten Synthese^[84] hergestellt. Die Strukturanalyse mittels Einkristallröntgendiffraktometrie lieferte für diese Kristalle geringe Abweichungen zum literaturbekannten Strukturmodell^[84]. Trotz gleicher Orientierung der coaxialen Röhren und nahezu identischer Position des Iodatoms in der Einheitszelle, ergibt sich eine abweichende Position des Schwefelatoms (Abbildung 3.19, links und Mitte). Beide Strukturmodelle beinhalten eine alternierende Abfolge von $[\text{Ni}_{8/2}]$ -Antiprismen in zwei unterschiedlichen Höhen, wobei stets das höhere mit einem Schwefelatom besetzt ist. Dies erscheint die

energetisch günstige Anordnung zu sein, da ein hypothetisches Strukturmodell mit einer Schwefelposition in dem flacheren $[\text{Ni}_{8/2}]$ -Antiprisma in Geometrieoptimierungen mittels DFT-Rechnungen in das experimentell ermittelte Strukturmodell mit höheren $[\text{SNi}_{8/2}]$ -Antiprismen überführt wird (Anhang A7.3). Die Ursache für die scheinbaren strukturellen Unterschiede zwischen dem literaturbekannten und dem Neubestimmten Strukturmodell von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ ist eine Verzwillingung der $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ -Kristalle. Die Strukturmodelle lassen sich durch Spiegelung an der ab -Ebene ineinander überführen. Tatsächlich wird in den Strukturverfeinerungen ein Anteil von ca. 7 % eines Spiegelzwillings für den zur Neuermittlung des Strukturmodells von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ verwendeten Kristall errechnet (Anhang A4.4 sowie A4.6).

Die $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ -Kristalle wurden mehreren Reduktions- und Waschschritten entsprechend der im experimentellen Teil angegebenen Präparationsvorschrift (Kapitel 2.3.3) unterzogen. Trotz dieser Präparation stagnierte die Reduktion und es wurde nur eine teilweise Deinterkalation der Iodidionen bei geringfügiger Vergrößerung der

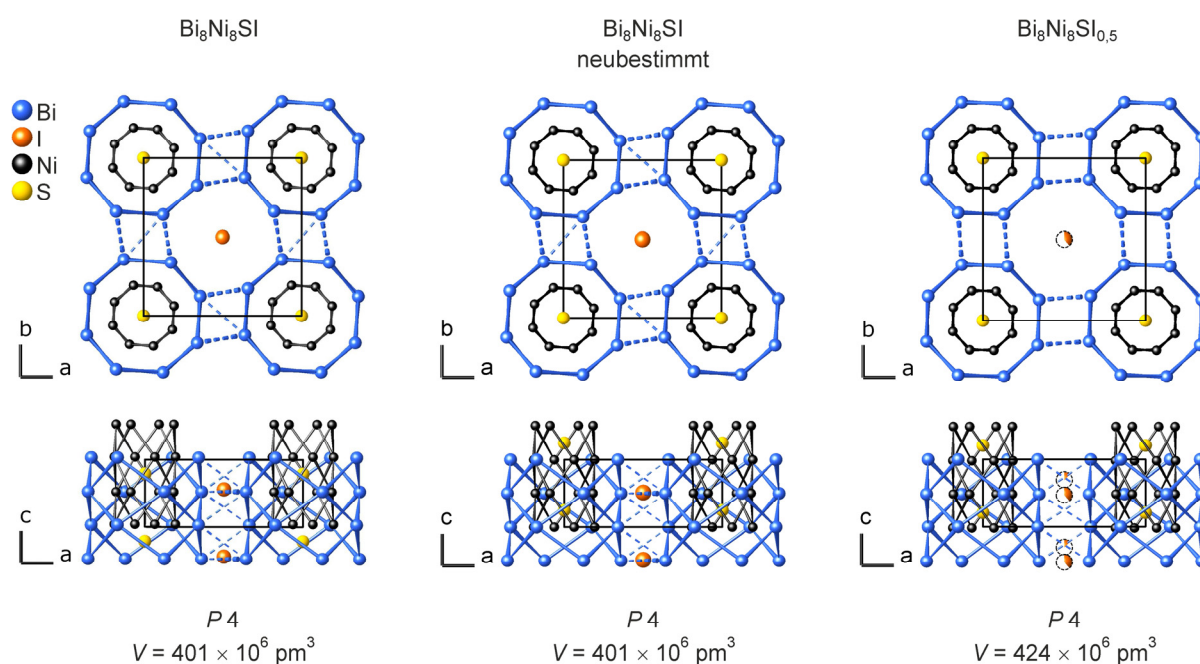


Abbildung 3.19: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ (literaturbekannt: links; Neubestimmt: Mitte) und eines partiell reduzierten Kristalls (rechts) mit gleicher Skalierung. Die Teilbesetzungen der Lagen der Iodatome des partiell reduzierten Kristalls wurden als Kugelausschnitte visualisiert. Gestrichelte Linien repräsentieren kurze Abstände zwischen benachbarten $^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben. Die heteroatomaren Bindungen wurden für übersichtlichere Darstellung der räumlichen Anordnung nicht eingezeichnet. Die Abbildungen sind gleich skaliert.

Zellparameter erreicht (Anhänge A1.1 und A3.3). Die Einkristallstrukturanalysen der reduktiv behandelten Kristalle waren aufgrund von mehrfacher Verzwillingung und der teilweisen Reduktion äußerst problematisch. Dennoch ließen die Strukturlösung und -verfeinerung erkennen, dass die Packung der intermetallischen ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ bestehen bleibt, sodass die Diffusion der in Kanälen eingeschlossenen Iodidionen stark gehindert ist (Abbildung 3.19, rechts). Die verbleibenden Iodidionen wurden in der Einkristallstrukturanalyse unter Festlegung isotroper Auslenkungsparameter als zwei teilbesetzte Lagen verfeinert, wobei die Summenformel $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$ resultierte (Anhang A4.5 sowie A4.6).

Das ermittelte Strukturmodell für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$ zeigt im Vergleich zu $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ eine Aufweitung der Stabpackung, wobei die interatomaren Abstände innerhalb eines Stabes nahezu unverändert bleiben (Tabelle 3.4). Es werden nur zwei nennenswerte Inter-Stab-Abstände (< 404 pm) in der teilweise reduzierten Verbindung gefunden, die mit 379,7(6) und 385,1(6) pm wesentlich länger als in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ (364,5(4) bis 366,8(1) pm) sind. Es ist somit eine geschwächte Wechselwirkung zwischen den benachbarten intermetallischen Stäben in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$ zu erwarten. Mit der Reduktion und der Deinterkalation der Iodidionen geht eine ferrorotative Drehung aller intermetallischen Stäbe um ca. $2,2^\circ$ einher, wodurch sich die Kristallstruktur deutlich höherer Symmetrie annähert. Durch die hypothetische vollständige Deinterkalation der Iodidionen und eine weitere ferrorotative Drehung um $1,9^\circ$ führt diese Tendenz zum Raumgruppentyp $P422$ (in der höhersymmetrischen Laue-Gruppe $4/mmm$). Unter zusätzlicher Vernachlässigung der Ordnung der Schwefelatome ergibt sich dabei das Symmetriegerüst des Raumgruppentyps $P4/mcc$.

Tabelle 3.4: Synopsis über kristallographische und strukturelle Daten von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$. Die literaturbekannten Werte für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}^{[84]}$ sind kursiv geschrieben.

	A: $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ neubestimmt	<i>$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$</i>	B: $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$	$\Delta_{\text{rel}} =$ $(B-A) / A$
Kristallsystem	tetragonal	<i>tetragonal</i>	tetragonal	
Raumgruppentyp	<i>P4</i>	<i>P4</i>	<i>P4</i>	
Zellparameter / pm				
$a = b$	977,4(1)	<i>977,4(1)</i>	1005,6(9)	+3 %
$c =$	419,89(6)	<i>419,7(1)</i>	419,5(4)	± 0 %
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	401,1(1)	<i>400,9(1)</i>	424,2(8)	+6 %
Z	1	<i>1</i>	1	
$\rho_{\text{berechnet}} / \text{g cm}^{-3}$	9,523	<i>9,526</i>	8,758	-8 %
interatomare Abstände d / pm*				
Ni—Ni (Mittelwert)	259(3)	<i>260(6)</i>	259(3)	± 0 %
Ni—Bi (Mittelwert)	272(2)	<i>272(2)</i>	271(3)	± 0 %
Ni—S (Mittelwert)	225,3(6)	<i>227(2)</i>	226(6)	± 0 %
Bi—Bi für einen $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stab (Mittelwert)	354(5)	<i>354(5)</i>	353(3)	± 0 %
Bi...Bi zwischen benachbarten $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben	$\geq 364,2(2)$	$\geq 364,5(4)$	$\geq 379,6(5)$	+4 %
Bi...I	$\geq 392,86(6)$	$\geq 393,0(2)$	$\geq 403,3(5)$	+3 %
I...I	419,89(6)	<i>419,7(1)</i>	Mittelwert: ca. 840 I1–I2: $\geq 326(17)$	
S...S im zentralen Kanal der $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe	419,89(6)	<i>419,7(1)</i>	419,5(4)	± 0 %
Spezielle geometrische Angaben				
Anzahl $d(\text{Bi}-\text{Bi}) < 404 \text{ pm}$ zwischen benachbarten $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben	6 je Elementarzelle	<i>6 je Elementarzelle</i>	4 je Elementarzelle	
Höhe eines $[\text{Ni}_{8/2}]$ -Anitprismas (leer)	207,0 pm	<i>203,1 pm</i>	206,9 pm	± 0 %
Höhe eines $[\text{S}\text{Ni}_{8/2}]$ -Anitprismas (gefüllt)	212,9 pm	<i>216,6 pm</i>	212,6 pm	± 0 %
Drehung der $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben	$4,1^\circ$	<i>$4,1^\circ$</i>	$1,9^\circ$	

* Für mehrere Abstände sind der Mittelwert und die Standardabweichung der Mittelung angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte wurde vernachlässigt. Die detaillierte Liste der ausgewählten, interatomaren Abstände ist in Anhang A4.7 zusammengestellt.

3.3.2 $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ — Kristallstruktur und Morphologie

Im Weiteren wurde das iodreichere Bismutsubhalogenid $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ als Prekursor verwendet, dessen Kristalle anhand der literaturbekannten Synthese zugänglich sind.^[85] Die nadelförmigen Kristalle wurden mit der gleichen Präparationsvorschrift reduktiv behandelt, wie sie zuvor für die Synthese von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ aus $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ beschrieben wurde. Details hierzu sind im experimentellen Teil enthalten (Kapitel 2.3.4). Bei der Reduktion blieb sowohl die Morphologie als auch die glänzend schwarze Oberfläche augenscheinlich unverändert. REM-Abbildungen zeigten dagegen die Bildungen von Rissen durch die nadelförmigen Kristalle, welche eine Kontraktion als Folge der Deinterkalation der Iodidionen andeuten (Abbildung 3.20). Im Unterschied zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristallen sind diese nicht an jeder Seitenfläche vorhanden, stattdessen verlaufen sie selektiv entlang einiger Seitenflächen. Chemische Analysen bestätigten den quantitativen Ausbau des Iods, die unveränderte Zusammensetzung der verbleibenden Elemente sowie die Abwesenheit von Lithium im Produkt (Anhang A2.1).

Thermische Analysen mittels DSC zeigten die exotherme Zersetzung des reduktiv behandelten Materials, wobei BiNi (NiAs-Typ)^[126], $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ ^[139] und Bi_3Ni ^[94] als Zersetzungsprodukte mittels PXRD identifiziert wurden. Das Zersetzungssignal wird nur in der ersten Aufheizung beobachtet und erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich (Abbildung 3.21). Dessen Onsettemperatur variiert stark mit der

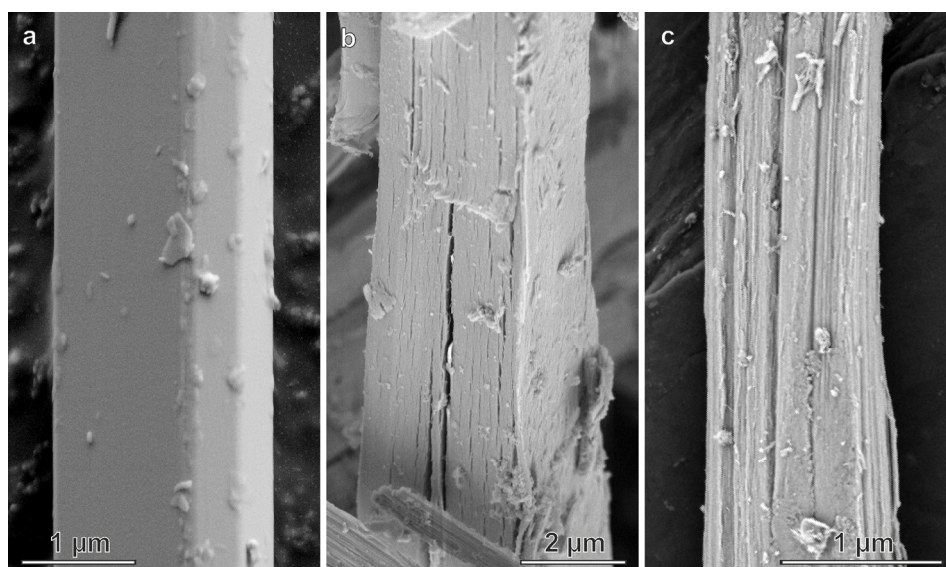


Abbildung 3.20: REM-Abbildungen der Seitenflächen eines $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ -Kristalls vor (a) und eines $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ -Kristalls nach der reduktiven Pseudomorphose (b) sowie eines $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristalls (c).

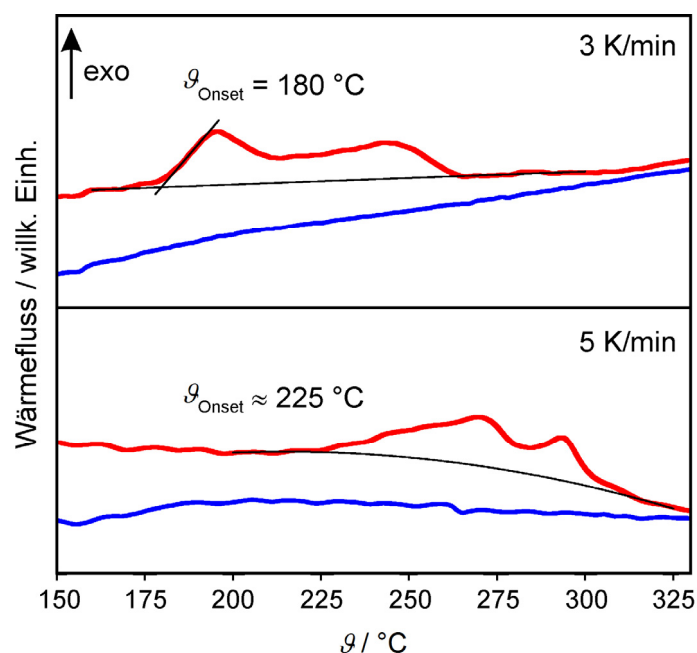
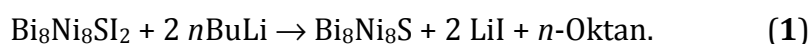


Abbildung 3.21: Thermogramme (DSC) von zwei pulverförmigen $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ -Proben aufgenommen mit unterschiedlichen Heizraten. Die rote Linie repräsentiert die erste Aufheizung und die blau Linie die zweite Aufheizung derselben Probe nach der Abkühlung bis Raumtemperatur.

Heizrate des DSC-Experiments; sie verschiebt sich zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate ($\vartheta_{\text{Onset}}(3 \text{ K/min}) = 180^{\circ}\text{C}$ und $\vartheta_{\text{Onset}}(5 \text{ K/min}) \approx 225^{\circ}\text{C}$). In der jeweils zweiten Aufheizung tritt kein thermisches Signal (im Messbereich von 25°C bis 350°C) auf. Das Reduktionsprodukt ist anscheinend (wie $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$) metastabil und zersetzt sich durch thermische Aktivierung in thermodynamisch stabile Phasen.

Trotz der offensichtlich immensen Dichte an Realstrukturdefekten konnten deiodierte Kristalle separiert werden, die sich für die Strukturanalyse mittels Einkristallröntgendiffraktometrie eigneten. Wie erwartet zeigte sich, dass analog zu der Pseudomorphose von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ die Iodidionen in einer topochemischen Reaktion aus der Kristallstruktur des Prekursors vollständig entfernt wurden. Die intermetallischen Stäbe lagerten sich dabei in einer neuen Stabpackung zusammen, wodurch sich das bisher unbekannte Bismutsubsulfid $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ bildete (Abbildung 3.22, rechts; Anhang A4.8). Das ermittelte Strukturmodell für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ und die Phasenreinheit wurden mittels PXRD (Anhang A3.4) bestätigt. Unter Berücksichtigung der Reduktion von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ lässt sich für die ablaufende Redoxreaktion die Reaktionsgleichung (1) annehmen:



Die reduzierte Phase $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbam$ mit $a = 1750,14(7)$ pm; $b = 1007,7(2)$ pm; $c = 419,6(3)$ pm. Während das Subiodid ($Pnnm$ mit $a = 992,5(2)$ pm; $b = 2157,5(4)$ pm; $c = 415,8(1)$ pm) eine alternierende schichtweise Anordnung aus parallelen intermetallischen Stäben und gewellten Iodidschichten aufweist (Abbildung 3.22, links), erfolgt durch den Abbau der letzteren eine Zusammenlagerung der intermetallischen Stäbe. Die Elementarzelle wird dabei entlang b verkleinert ($-18,9\%$; siehe Tabelle 3.5) und die Struktur von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ erhält eine pseudo-hexagonale Metrik ($a/b = \sqrt{3,016}$). Die beobachtete flächenselektive Bildung von Rissen steht mit dieser richtungsabhängigen Kontraktion im Einklang (Abbildung 3.20). Das Zellvolumen verringert sich um 17% , was $37,5 \times 10^6$ pm³ bzw. $22,6$ cm³/mol je deinterkaliertem Iodidion entspricht. Somit zeigt sich im Vergleich zur Transformation von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ eine bessere Verdichtung durch die Reorganisation der intermetallischen Stäbe. Dennoch werden auch in diesem Fall die nach *Biltz* (34 cm³/mol für Iodidionen bzw. $24,5$ cm³/mol für Iodatome) oder *Shannon*

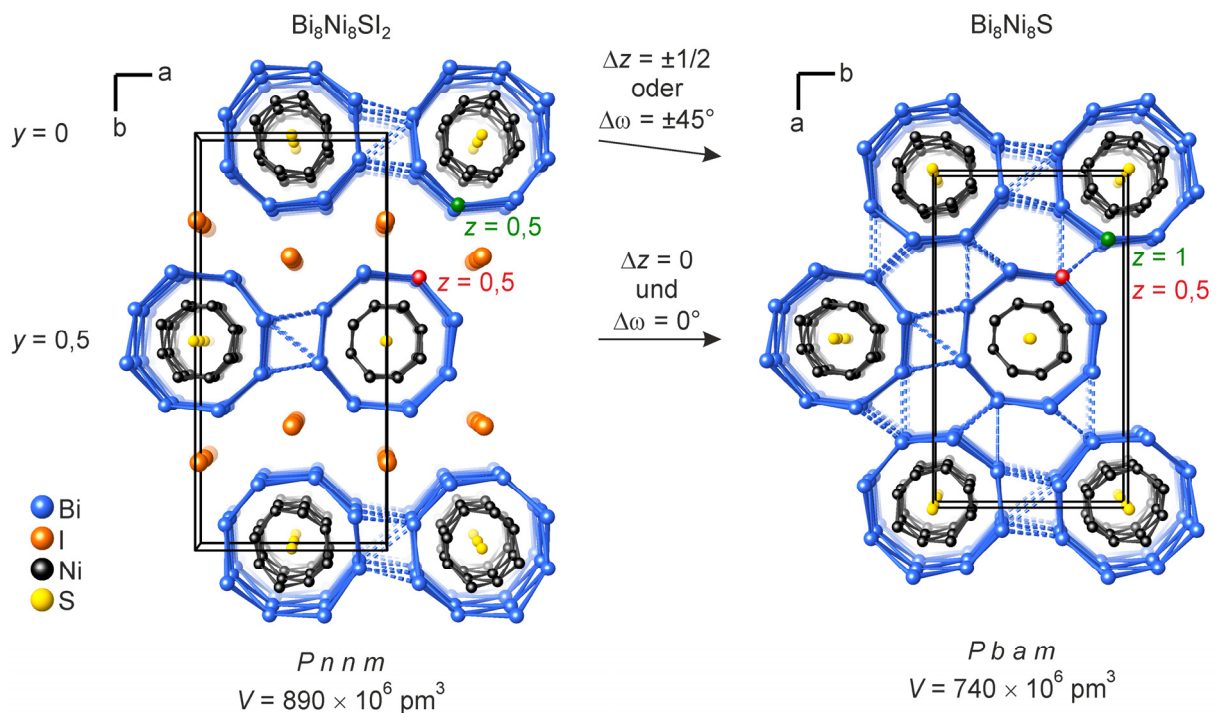


Abbildung 3.22: Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ ^[85] (links) und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ (rechts). Die Blickrichtung ist für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ entgegen und für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ entlang c . Für zwei Atome (grün und rot markiert) ist der z -Wert angegeben. Gestrichelte Linien repräsentieren kurze Abstände zwischen benachbarten $^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben. Die heteroatomaren Bindungen wurden für übersichtlichere Darstellung der räumlichen Anordnung nicht eingezeichnet. Die Abbildungen sind gleich skaliert.

(22,0 cm³/mol bzw. 26,9 cm³/mol bezüglich des Ionenradius im Kristall bzw. des effektiven Ionenradius) zu erwartenden Volumendifferenzen nicht erreicht.^[130, 132]

Bemerkenswerterweise ändert sich bei der Zusammenlagerung der in Schichten angeordneten intermetallischen Stäbe deren relative Lage zueinander. In Bi₈Ni₈SI₂ weisen alle intermetallischen Stäbe innerhalb einer Schicht stets dieselbe Orientierung auf, welche sich von der jeweils benachbarten Schicht um einen geringfügigen Orientierungsunterschied von nur $\pm 9^\circ$ unterscheidet (Abbildung 3.22). In der reduzierten Phase ist weiterhin eine schichtweise Anordnung gleichorientierter ${}^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe vorhanden, allerdings zeigt sich ein wesentlich größerer Orientierungsunterschied zwischen den benachbarten Schichten. Im Verlauf der Zusammenlagerung erfolgt demnach eine teilweise Neuordnung der intermetallischen Stäbe. Die Position und Orientierung aller Stäbe in der Schicht bei $y = 0,5$ (bezüglich der Einheitszelle des Prekursors) bleiben dabei unverändert, wohingegen sich die Schichten bei $y = 0$ annähern und zudem alle Stäbe darin um $\omega = \pm 45^\circ$ gedreht oder um $c/2$ verschoben werden (Abbildung 3.22). Aus der Neuordnung resultieren eine Vielzahl kurzer Abstände zwischen allen ${}^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben, die, dem Motiv einer hexagonalen Stabpackung entsprechend, sehr einheitliche Längen besitzen ($366 \text{ pm} < d(\text{Bi-Bi}) < 387 \text{ pm}$) (Tabelle 3.5).

Grundsätzlich werden also alle Strukturmerkmale von Bi₈Ni₈SI₂ auf die reduzierte Phase übertragen, wobei insbesondere der schichtweise Aufbau die Ausbildung der pseudo-hexagonalen Stabpackung im Zuge der Pseudomorphose ermöglicht.

Die detaillierte Betrachtung der interatomaren Abstände zeigt, dass diese bei der topochemischen Reaktion ebenfalls nahezu unverändert bleiben (Tabelle 3.5). Die Stäbe haben somit in beiden Verbindungen einen effektiven Durchmesser von ungefähr einem Nanometer ($\equiv b$ in Bi₈Ni₈S) oder 0,75 nm bei Betrachtung der Mittelpunkte der äußeren Atome. Analog zu den intermetallischen Stäben von Bi₂₈Ni₂₅ oder Bi₂₈Ni₂₅I₅ lassen sie sich formal in koaxiale Röhren aus Bismut (äußere) und Nickel (innere) unterteilen, wobei diese ebenso aus Netzen mit rautenförmigen Motiven und einer homoatomaren Bindigkeit von vier bestehen. Jedoch weisen sie im Unterschied zu den ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ -Stäben eine oktagonale Gestalt auf und es befinden sich ausschließlich Schwefelatome im zentralen Kanal. Bei Betrachtung der Atompositionen (Tabelle 3.6) sind die

Tabelle 3.5: Synopse über kristallographische und strukturelle Daten von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ ^[85] und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$.

	A: $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$	B: $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$	$\Delta_{\text{rel}} =$ $(B-A) / A$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	
Raumgruppentyp	<i>Pnnm</i>	<i>Pbam</i>	
Zellparameter / pm	<i>b</i> = 2157,5(4)	<i>a</i> = 1750,14(7)	−18,9 %
	<i>a</i> = 992,5(2)	<i>b</i> = 1007,7(2)	+1,5 %
	<i>c</i> = 415,8(1)	<i>c</i> = 419,6(3)	+0,9 %
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	890,4(3)	740,0(5)	−17 %
<i>Z</i>	2	2	
$\rho_{\text{berechnet}}$ / g cm ^{−3}	9,053	9,753	+8 %
interatomare Abstände <i>d</i> / pm*			
Ni—Ni (Mittelwert)	258(2)	260,0(5)	+0,7 %
Ni—Bi (Mittelwert)	272(2)	271(2)	−0,6 %
Ni—S (Mittelwert)	225(3)	226(6)	+0,5 %
Bi—Bi für einen $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stab (Mittelwert)	354(3)	353(6)	±0 %
Bi⋯Bi zwischen benachbarten $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben	> 366,0(2)	> 365,8(2)	±0 %
S—S im zentralen Kanal der $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe	für S_2^{2-} : 203(3) / 213(3); für S^{2-} : 416(3)	für S_2^{2-} : 193(5) / 227(5); für S^{2-} : 420(5)	
Spezielle geometrische Angaben			
Anzahl <i>d</i> (Bi—Bi) < 390 pm zwischen benachbarten $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben	10 je Elementarzelle	22 je Elementarzelle	
Querschnitt der $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe	entlang <i>b</i> : ca. 756 pm entlang <i>a</i> : ca. 743 pm (Δ : 13 pm)	entlang <i>a</i> : ca. 740 pm entlang <i>b</i> : ca. 749 pm (Δ : 9 pm)	
Achslängenverhältnis ($\sqrt{3}$ für hexagonale Metrik)	$b/a = \sqrt{4,7}$	$a/b = \sqrt{3,016}$	

* Für mehrere Abstände sind der Mittelwert und die Standardabweichung der Mittelung angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte wurde vernachlässigt. Die detaillierte Liste der ausgewählten, interatomaren Abstände ist in Anhang A4.10 zusammengestellt.

intermetallischen Stäbe mit der Symmetrie und Anordnung in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ isostrukturell zu Ta_4Te_4E ($E = \text{Al, Si, Cr, Fe, Co, Ni}$)^[107 – 109]. Im Unterschied zu diesen Verbindungen sind jedoch sowohl im Subiodid als auch in der reduzierten Phase nur halb so viele Atome in den zentralen Kanälen vorhanden, sodass dies durch die Halbbesetzung der entsprechenden Lagen modelliert wurde (Tabelle 3.6).

Wenn die innere Röhre als Strang flächenverknüpfter, quadratischer $[\text{SNi}_{8/2}]$ -Antiprismen betrachtet wird, zeigt sich besonders in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ eine geringe Verschiebung der Position der Schwefelatome entlang c heraus aus den Zentren der Antiprismen (Abbildung 3.23), was zu unterschiedlichen S–S-Abständen führt. Somit können mehrere

Tabelle 3.6: Wyckoff-Lagen, Besetzungsparameter, Ortskoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors der anisotropen Auslenkung sind in Anhang A4.9 angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Besetzungsparameter	x	y	z	U_{eq}
Bi1	$4g$	1	0,2965(1)	0,3977(2)	0	214(5)
Bi2	$4h$	1	0,4004(1)	0,1699(2)	1/2	205(5)
Bi3	$4g$	1	0,5647(1)	0,1474(2)	0	186(5)
Bi4	$4h$	1	0,68749(9)	0,3316(2)	1/2	208(5)
Ni1	$4h$	1	0,3915(3)	0,4387(5)	1/2	180(10)
Ni2	$4g$	1	0,4445(3)	0,3171(5)	0	180(10)
Ni3	$4h$	1	0,5314(3)	0,3083(5)	1/2	170(10)
Ni4	$4g$	1	0,5973(3)	0,4090(6)	0	170(10)
S	$4e$	0,5	1/2	1/2	0,270(9)	470(80)

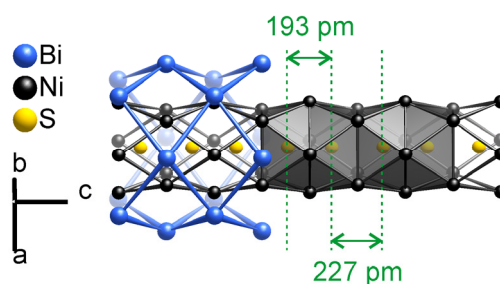


Abbildung 3.23: Strang flächenverknüpfter quadratischer $[\text{SNi}_{8/2}]$ -Antiprismen in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$. Der Abstand zwischen den Schwefelatomen verknüpfter $[\text{SNi}_{8/2}]$ -Antiprismen beträgt 193 oder 227 pm.

Grenzfälle für die Auflösung der Fehlordnungsmodelle angenommen werden:

- eine äquidistante Abfolge isolierter S^{2-} -Ionen mit einem Abstand von 420(5) pm (416(3) pm in $Bi_8Ni_8SI_2$) und
- die Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln mit Bindungslängen von 227(5) pm (203(3) oder 213(3) pm in $Bi_8Ni_8SI_2$).

Die sich aus der Lage der Schwefelatome ($1/2; 1/2; 0,270(9)$) in Bi_8Ni_8S ergebende zweite Möglichkeit, Disulfideinheiten zu bilden, wird aufgrund des resultierenden ungewöhnlich kurzen S–S-Abstands von nur 193(5) pm nicht betrachtet.

Für $Bi_8Ni_8SI_2$ wurden zur Analyse der beschriebenen Grenzfälle bereits quantenchemische Rechnungen auf HF-Niveau durchgeführt.^[85] Der Vergleich der verschiedenen Ordnungsmodelle in einzelnen geladenen $[Bi_8Ni_8S]^{2+}$ -Stäben zeigte, dass die niedrigste Gesamtenergie je Elementarzelle für ausschließlich äquidistante S–S-Abstände (von 415,8 pm) erreicht wird. In $Bi_8Ni_8SI_2$ scheint somit die energetisch günstigste Situation vorzuliegen für eine alternierende Abfolge unbesetzter $[Ni_{8/2}]$ -Antiprismen und besetzter $[SNi_{8/2}]$ -Antiprismen entlang *c*.

Um Aufschluss über das Vorhandensein von Disulfideinheiten zu erhalten, wurde nun Ramanspektroskopie an Bi_8Ni_8S und $Bi_8Ni_8SI_2$ durchgeführt (Abbildung 3.24). In dem Bereich von 480 bis 600 cm^{-1} , in dem auch Disulfideinheiten enthaltende Komplexe Banden für die Streckschwingung besitzen,^[140, 141] weist das Ramanspektrum von Bi_8Ni_8S ein sehr breites Signal (bei 530 cm^{-1}) auf. Die Breite des Signals resultiert dabei wahrscheinlich aus geringfügig variierenden intramolekularen Abständen und der Kopplung über die umgebenden Röhren mit dem Kristallgitter. Bemerkenswerterweise deuten die Signale um 600 cm^{-1} im Ramanspektrum von $Bi_8Ni_8SI_2$ darauf hin, dass im Prekursor (teilweise) auch Disulfideinheiten vorhanden sind, die jedoch andere Kraftkonstanten besitzen.

Die Schwefelatome bilden demnach im Zusammenhang mit der Reduktion zu Bi_8Ni_8S homoatomare Bindungen in den $^1_\infty[Bi_8Ni_8S]$ -Stäben aus, wodurch sich die intermetallische Teilstruktur in diesem Detail vom Prekursor unterscheidet (Abbildung 3.25).

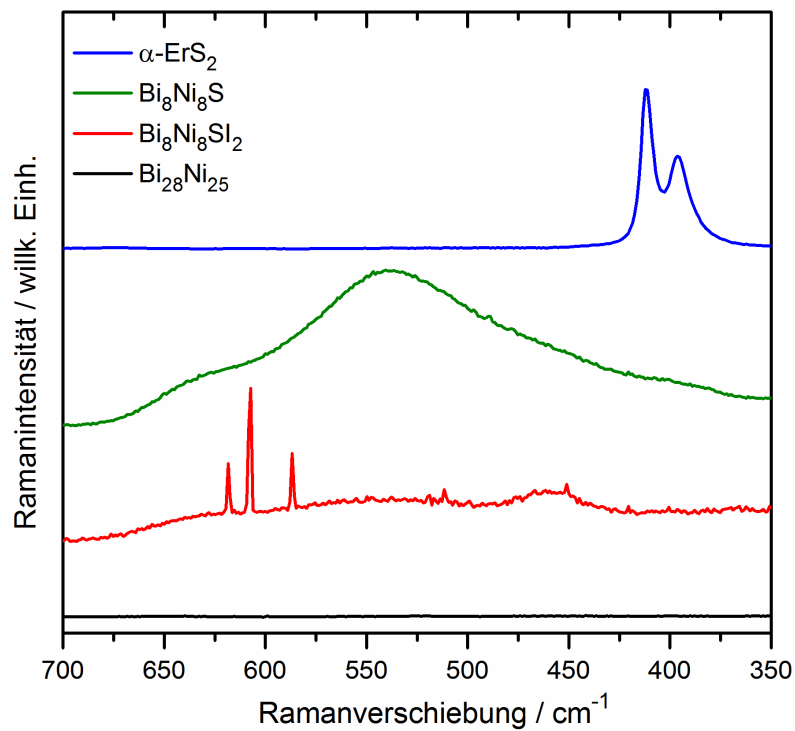


Abbildung 3.24: Ramanspektren von α -ErS₂, Bi₈Ni₈S, Bi₈Ni₈SI₂ und Bi₂₈Ni₂₅I₅ gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 633 bei Raumtemperatur. Zum Vergleich ist α -ErS₂ aufgeführt, das Disulfideinheiten ($d(\text{S-S}) = 214,7(1) \text{ pm}$)^[142] enthält. Zum anderen ist Bi₂₈Ni₂₅I₅^[86] angegeben, das kein Schwefel, aber ähnliche intermetallische Struktur motive wie Bi₈Ni₈S und Bi₈Ni₈SI₂ besitzt.

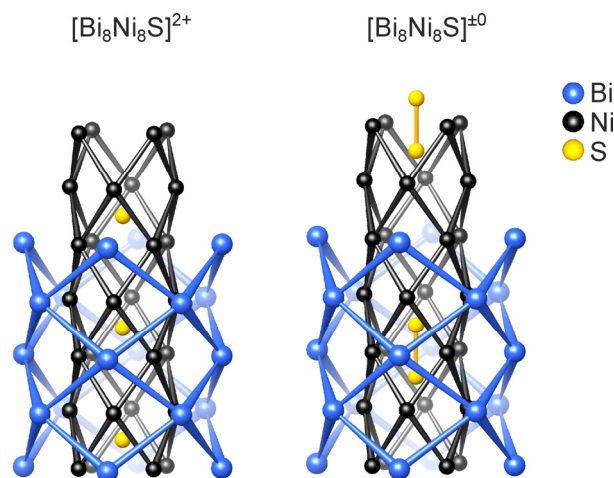


Abbildung 3.25: Vergleich der $^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe in Bi₈Ni₈SI₂^[85] (links) und Bi₈Ni₈S (rechts).

3.3.3 Analyse der elektronischen Struktur und chemischen Bindung sowie der physikalischen Eigenschaften

Im Folgenden wurden mehrere Strukturmodelle für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$, die sich lediglich in der Position und Besetzung der Schwefelatome unterscheiden, mittels skalarrelativistische DFT-Rechnungen für Feststoffe analysiert, um den Einfluss der Schwefelverteilung in den intermetallischen Stäben auf die elektronische Struktur zu ermitteln. Aufgrund der abweichenden, verwendeten Methoden der vorherigen quantenchemischen Rechnungen zu $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ [85], wurde auch diese Verbindung erneut untersucht. Besonders die Populationsanalyse der ELI-D-Basins stellt dabei eine Erweiterung gegenüber den bekannten Analysen von elektronischen Ladungsdichtedifferenzen für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ dar.

Wie zuvor für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ beschrieben, wurden Untergruppen zu den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ gewählt, die eine modellhafte Ordnung der Schwefelatome ermöglichten (Anhang A5.3 bis A5.5; Tabelle 3.7). Die so berechneten Zustandsdichten und Bandstrukturen wiesen dabei jedoch keine wesentliche Abhängigkeit von der Schwefelverteilung ab.

Wie auch zuvor für die Verbindungen $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ ermittelt wurde, zeigen die berechneten partiellen Zustandsdichten, dass die Bänder von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ nahe dem Fermi-Niveau maßgeblich durch Bi-6*p*-, Ni-3*d*-Zustände gebildet werden,

Tabelle 3.7: Wyckoff-Lagen, Koordinaten der S-Atome und Raumgruppen der Modelle für die quantenchemischen Rechnungen zu $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$. Die angegebenen Lagen der S-Atome sind in den Modellen voll besetzt.

Modell		Raumgruppe			W.-L.	S-Atome			$d(\text{S-S})$ / pm
		a / pm	b / pm	c / pm		x	y	z	
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit S^{2-}	$Pba2$	1750,14	1007,7	419,6	$2a$	$1/2$	$1/2$	0,27	419,6 ($\equiv c$)
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit S_2^{2-}	$Pnnm$	1750,14	1007,7	839,2	$4e$	$1/2$	$1/2$	0,135	226
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ mit S^{2-}	$Pnn2$	992,5	2157,5	831,6	$2b$	0	$1/2$	-0,378	415,8
					$2b$	0	$1/2$	0,122	($\equiv c/2$)
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ mit S_2^{2-}	$Pnn2$	992,5	2157,5	831,6	$2b$	0	$1/2$	-0,378	208
					$2b$	0	$1/2$	-0,128	

welche stark miteinander mischen (Abbildung 3.26). Die Ni-3*d*-Zustände liegen nahezu vollständig gefüllt vor, während die Ni-4*s*- und 4*p*-Zustände annähernd leer sind. Der Anteil an Iod-Zuständen ist im Fall von Bi₈Ni₈SI₂ etwas größer als zuvor in Bi₂₈Ni₂₅I₅. Bi₈Ni₈S zeigt im Vergleich zu Bi₈Ni₈SI₂ eine Erhöhung des Fermi-Niveaus bei einer nahezu unveränderten Gesamtzustandsdichte, wobei sie direkt am Fermi-Niveau etwas größer ist (ca. +20 Zustände pro eV und Zelle).

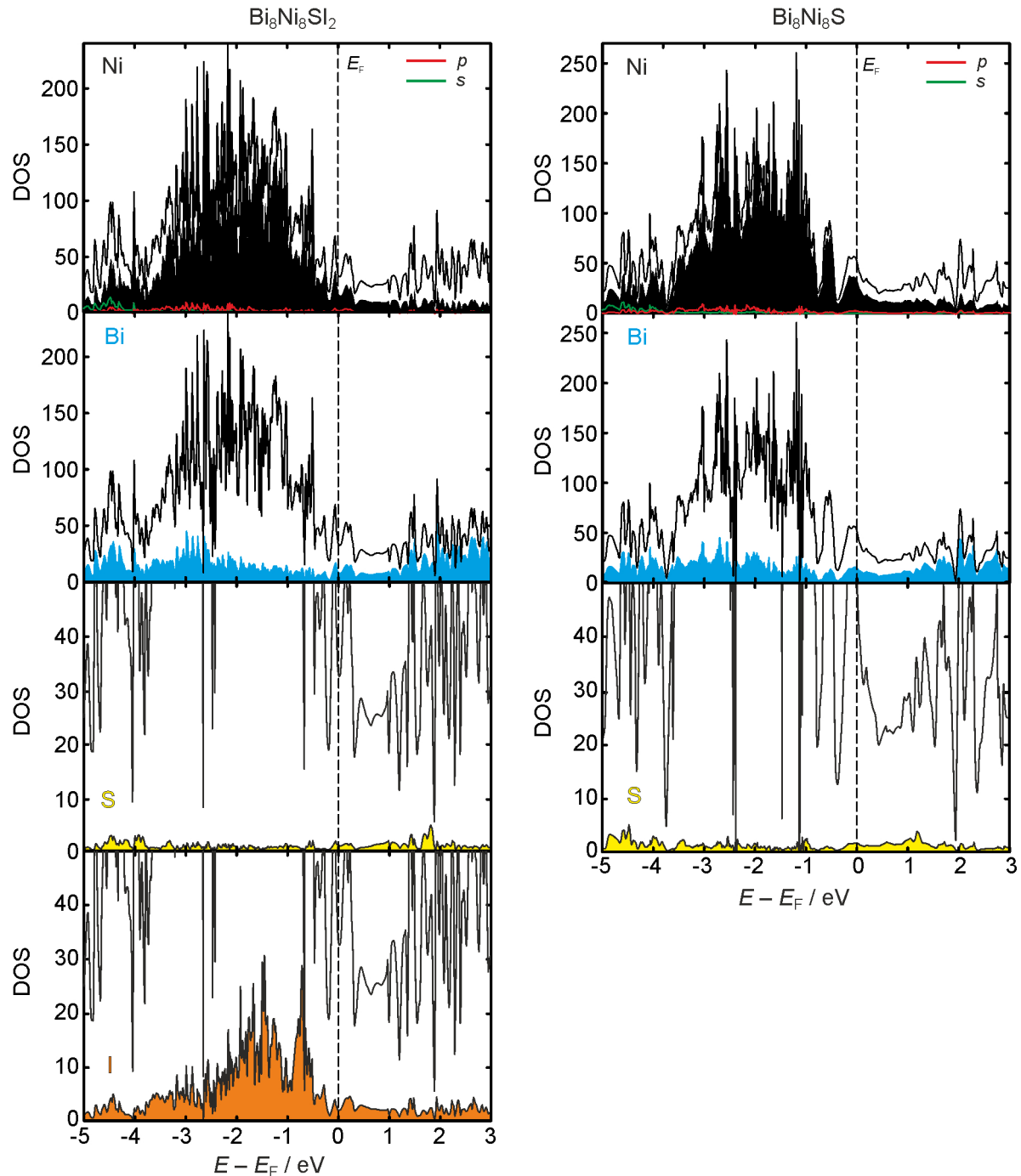


Abbildung 3.26: Zustandsdichten und partielle Zustandsdichten für Bi₈Ni₈SI₂ und Bi₈Ni₈S unter der Annahme der Ausbildung von S₂²⁻-Hanteln. Die Zustandsdichten sind in Zuständen pro eV und Zelle angegeben.

Die Banddispersionen (Abbildung 3.27 sowie Anhang A7.4 für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$) sind für beide Verbindungen besonders stark entlang der Γ -Z-Richtungen ausgeprägt, was die starken Wechselwirkungen entlang der $^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe (entlang der c -Achse) widerspiegelt. Hingegen können die chemischen Bindungen zwischen ihnen als vergleichsweise schwach klassifiziert werden. Wie auch in vorhergehenden Untersuchungen^[85, 94] gezeigt wurde, lassen sich die Bindungsverhältnisse zwischen derartigen Stäben mittels der angewendeten rechnerischen Methoden bis dato nicht abbilden, da korrelierte Eigenschaften wie stark gestreute Wechselwirkungen für Berechnungen an komplexen, kristallinen Strukturen nicht berücksichtigt werden können. Daher werden auch bei der Analyse von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mittels ELI-D in der Region zwischen den intermetallischen Stäben lediglich monosynaptische^[118] Basins an den Bismutatomen der äußeren Röhre gefunden. Durch die Abwesenheit disynaptischer^[118] Attraktoren zwischen den geladenen $[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]^{2+}$ -Stäben und den Iodidionen in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ wird zudem auch deren hauptsächlich ionische Wechselwirkung bestätigt. Trotz dessen zeigt sich eine deutliche Strukturierung der äußeren $I-5p$ Schale (ungefährer Strukturierungsindex^[143] von $\varepsilon \approx 0,30$), die einen kovalenten Anteil der Bi-I-Wechselwirkung andeutet.

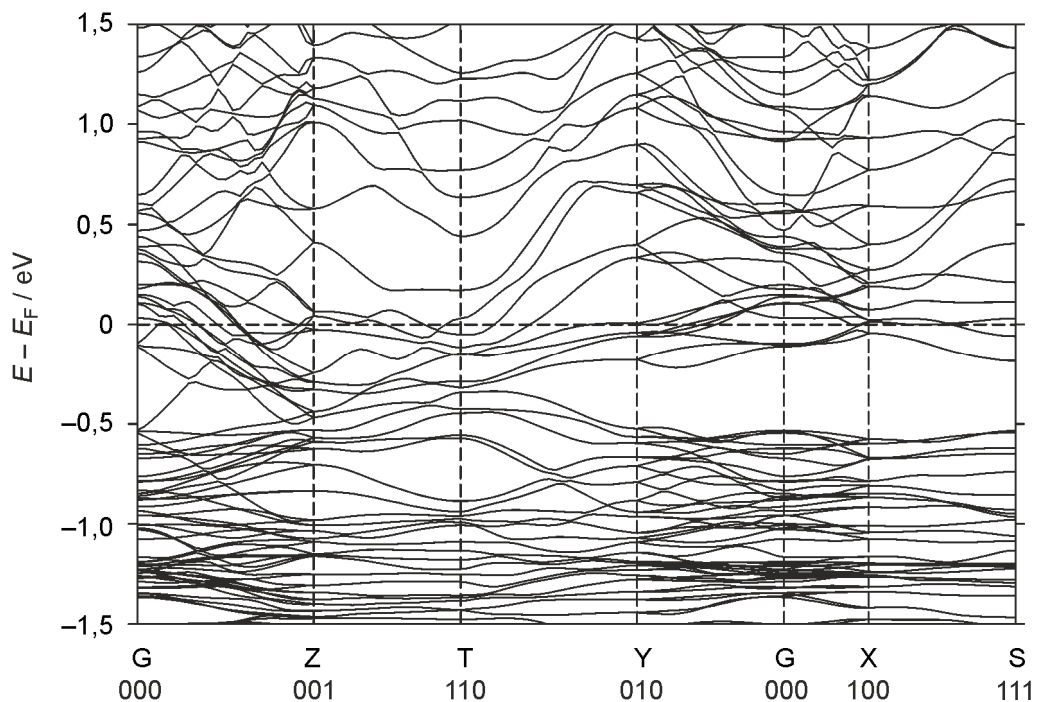


Abbildung 3.27: Bandstruktur für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ unter der Annahme der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln. Das Modell mit S^{2-} zeigt eine ähnliche Bandstruktur.

Insgesamt werden gute elektrische Transporteigenschaften entlang der Nadelachse, also in c -Richtung, an einem $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ -Einkristall gemessen (Abbildung 3.28). Die lineare Temperaturabhängigkeit beträgt dabei nur $5 \times 10^{-9} \Omega\text{mK}^{-1}$. Der Übergang zum konstanten Restwiderstand lässt sich gut mit der Funktion $\rho_{||}(T) = \rho_0 + kT^3$ nähern (mit $\rho_0 = 0,632 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ und $k = 2,16 \times 10^{-12} \Omega\text{mK}^{-3}$; $4,2 \leq T \leq 25 \text{ K}$; $R^2 = 0,998$), wie es für eindimensionale Leiter typisch ist.^[87] Der spezifische Widerstand ist mit $\rho(300 \text{ K}) = 2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ etwas geringer als in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und stimmt sehr gut mit dem bereits bekannten spezifischen Widerstand von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ überein. Der für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ ermittelte Wert von ρ_0 ist etwas kleiner als für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$.^[85]

Es wird moderater Pauli-Paramagnetismus in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ gefunden. In Abhängigkeit von der Temperatur bei einem geringen, angelegtem Feld ($\mu_0 H = 5 \text{ mT}$) zeigt sich zudem eine geringe Irreversibilität des magnetischen Moments, was auf Spinkorrelationen bei niedrigen Temperaturen hindeutet (Abbildung 3.29). Im Zusammenhang mit der stark ausgeprägten Formanisotropie wird bei einem Feld von 7 T noch keine Sättigung erreicht. Jedoch beträgt das maximale magnetische Moment nur $0,017 \mu_B$ pro

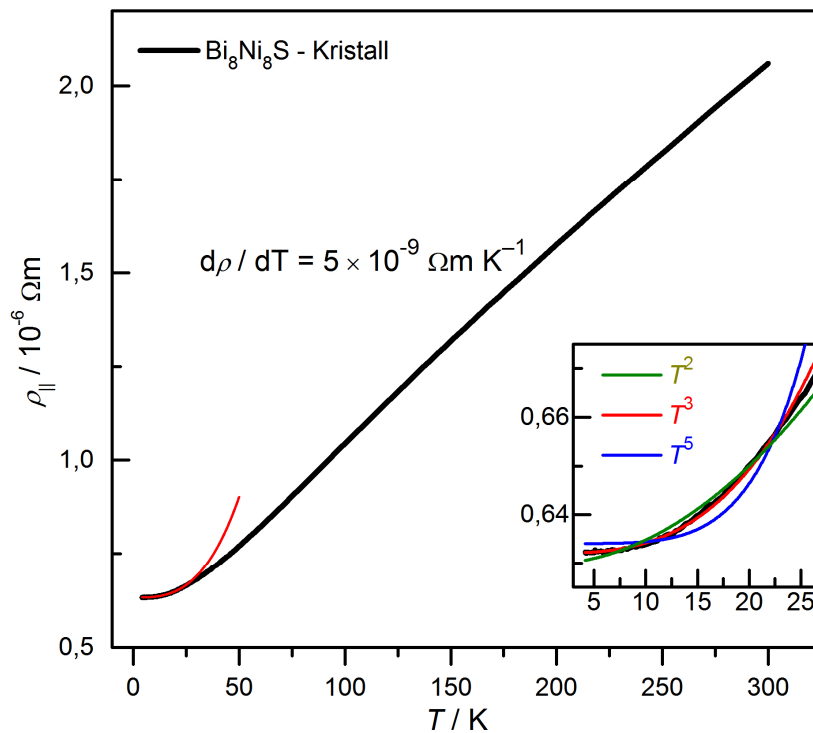


Abbildung 3.28: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes parallel zur Nadelachse (entlang c) eines $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ -Kristalls. Die Anpassung nach $\rho_{||}(T) = \rho_0 + kT^3$ ist als rote Line dargestellt. Im Inset ist der Tieftemperaturbereich ($4,2 \leq T \leq 27 \text{ K}$) und der Vergleich verschiedener Kurvenanpassungen dargestellt.

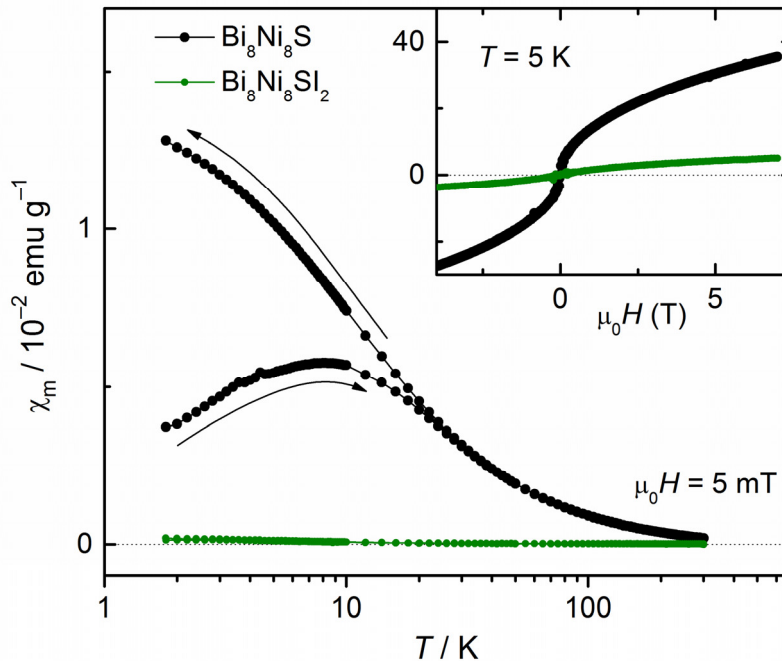


Abbildung 3.29: Temperatur- und Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von pulverförmigem $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$.

Nickelatom, was in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen auf keine Spin-Lokalisierungen hindeutet.

Um nun die Grundlage für die Variabilität der $^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe bezüglich ihrer Ladung zu identifizieren, werden die COHP beider Verbindungen sowie ELI-D nebeneinander analysiert und außerdem das Disulfid NiS_2 zum Vergleich hinzugezogen.

Die S-S-Wechselwirkungen in den Modellen von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ mit Disulfideinheiten weisen bis zum Fermi-Niveau insgesamt bindenden Charakter auf ($-\text{ICOHP}(\text{S-S})$ beträgt 1,3 bzw. 2,6 je Bindung für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$), der jedoch weniger stark ausgeprägt ist als in NiS_2 ($-\text{ICOHP}(\text{S-S}) = 3,6$). Die zugehörigen disynaptischen Basins sind zudem mit nur 0,33 bzw. 0,62 Elektronen für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ gefüllt (Abbildung 3.30, Basin 5), was im Vergleich zu der Besetzung des korrespondierenden ELI-D Basins in NiS_2 (mit 1,6 Elektronen) eine deutlich schwächere S-S-Bindung repräsentiert. Oberhalb des Fermi-Niveaus befinden sich ausschließlich anti-bindende S-S-Zustände (Abbildung 3.31).

Die Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen und der umgebenden Ni-Röhre besitzen in allen Modellen insgesamt bindenden Charakter ($-\text{ICOHP}(\text{Ni-S})$ beträgt 2,1 oder 2,2 je Bindung für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$), der stärker ausgeprägt ist als die Ni-S-Bindung in NiS_2 ($-\text{ICOHP}(\text{Ni-S}) = 1,9$). Nahe dem Fermi-Niveau befinden sich vor

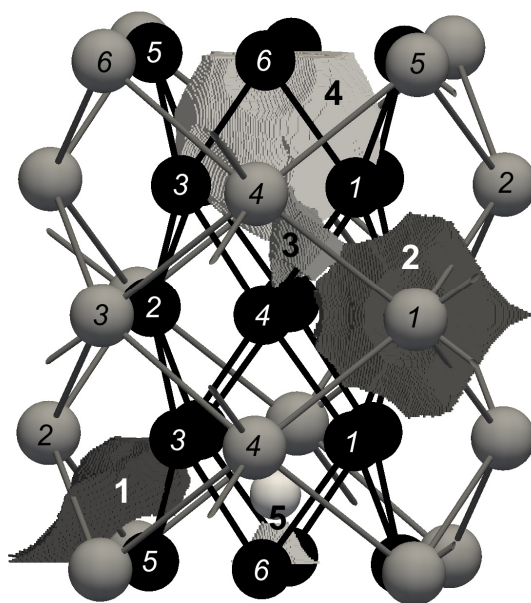


Abbildung 3.30: ELI-D-Basins zwischen Schwefelatomen sowie zwischen den Nickelatomen der inneren Röhre und den umgebenden Atomen eines ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stabs. Eingezeichnet sind Basins für: (1) 3Ni–Bi-Bindung; (2) 4Ni–Bi-Bindung; (3) paarweise Ni–Ni-Bindung; (4) Valenzschale des Schwefelatoms, die mit acht benachbarten Nickelatomen wechselwirkt; (5) S–S-Bindung. Nickelatome sind schwarz, Bismutatome grau und Schwefelatome hellgrau dargestellt.

allen nichtbindende Ni–S-Zustände (Abbildung 3.31). Die zugehörigen ELI-D Basins entsprechen dabei 8Ni–S-Multizentren-Bindungen (Abbildung 3.30, Basin 4), wobei die Ladung der umgebenden Nickelatome unabhängig ist von der Ausbildung von Disulfideinheiten. Die Bindungen sind äußerst polar, sodass sich 76 bis 80 % der Elektronen des Basins dem Schwefelatom zuordnen (der abgeschätzte Polaritätsindex^[144] beträgt 0,52 bis 0,6) und die Polarität in den Modellen mit Sulfidionen größer ist. Die S-3p-Schale ist mit einer berechneten Elektronenzahl von 8,1 ($\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit S_2^{2-}) bis 8,7 ($\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit S^{2-}) vollständig gefüllt, sodass die ausgebildeten Disulfideinheiten eher als paarweise, schwach wechselwirkende Sulfidionen betrachtet werden müssen.

Die jetzigen Rechnungen zeigen insgesamt für die S–S-Wechselwirkungen und auch für die Ni–S-Bindungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den geladenen und den reduzierten, ungeladenen intermetallischen ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäben. Dies bildet einen erheblichen Kontrast zu dem in der Literatur beschriebenen Vergleich von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ mit $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$. Diese Verbindungen unterscheiden sich wesentlich in ihren Ni–S-Bindungssituationen.^[85] Sowohl die Schwefel- als auch die Iodatome dienen als

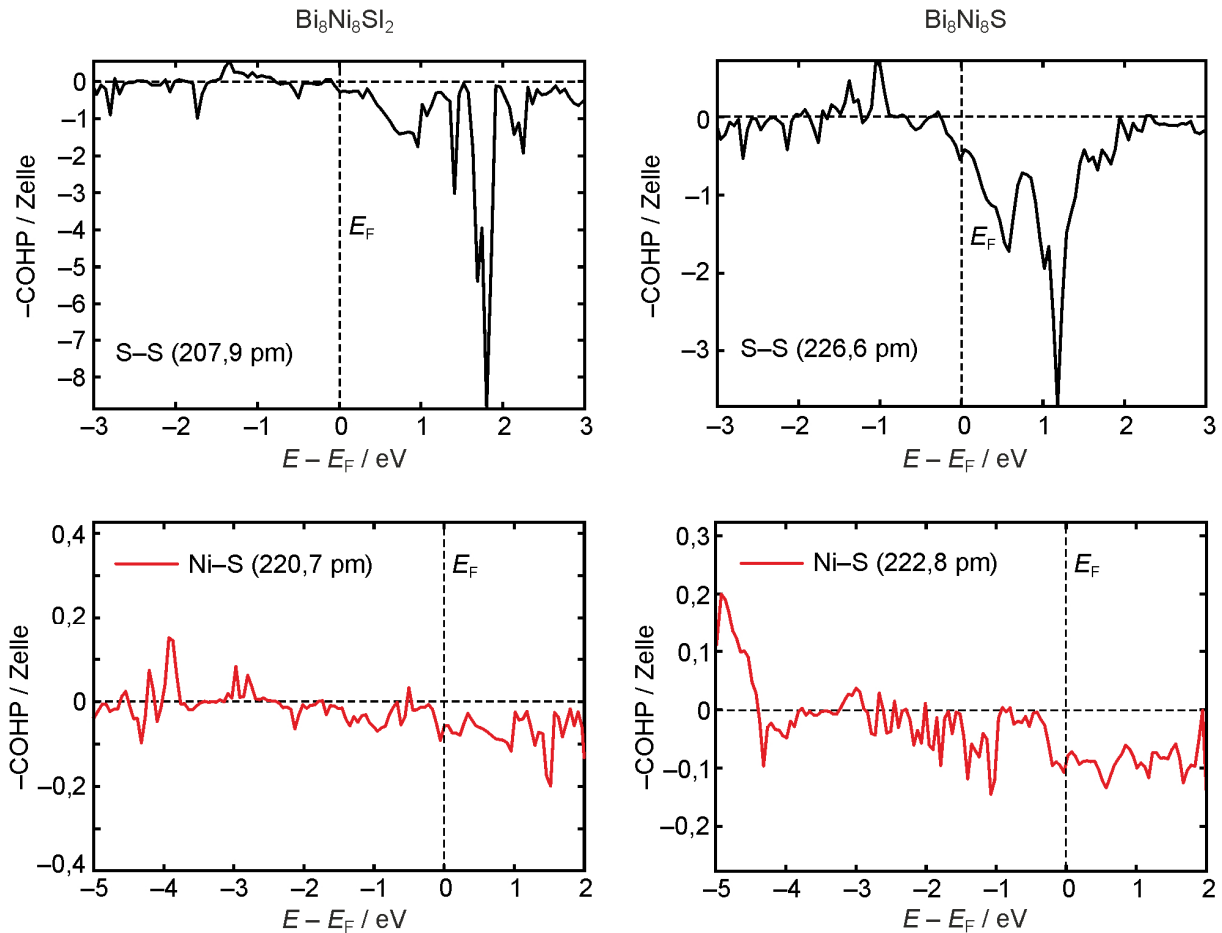


Abbildung 3.31: COHP berechnet für S-S-Wechselwirkungen (oben) sowie Ni-S-Wechselwirkungen (unten) in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ (links) bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ (rechts) unter der Annahme der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln.

Elektronensenken, wodurch ihre Valenzschalen stets gefüllt sind, sodass sie, trotz der Ausbildung von schwachen S-S-Bindungen, hauptsächlich ionisch bleiben und für die Redoxreaktion selbst keine besondere Funktion besitzen.

Die notwendige Toleranz der ${}^\infty[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe gegenüber der variierten Elektronenzahl muss somit auf die koaxialen Röhren zurückzuführen sein. Die Analyse der COHP für die Wechselwirkung innerhalb und zwischen den Stäben zeigt, dass die in das intermetallische Bindungssystem zusätzlich eingebrachten Elektronen vor allem den Bindungscharakter der Ni-Ni-Wechselwirkungen beeinflussen. In der reduzierten Phase sind gefüllte anti-bindende Ni-Ni-Zustände am Fermi-Niveau vorhanden, wohingegen das Subiodid lediglich nicht-bindende Zustände am Fermi-Niveau aufweist (Abbildung 3.32). Zudem zeigt die Integration der COHP bis zum Fermi-Niveau, dass in beiden Verbindungen die Ni-Ni- und Bi-Ni-Bindungen ($-\text{ICOHP}(\text{Ni-Ni}) = 0,7$ bzw. $1,4$ und $-\text{ICOHP}(\text{Bi-Ni}) = 0,8$ bzw. $1,3$ pro Bindung in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$) gegengüber den

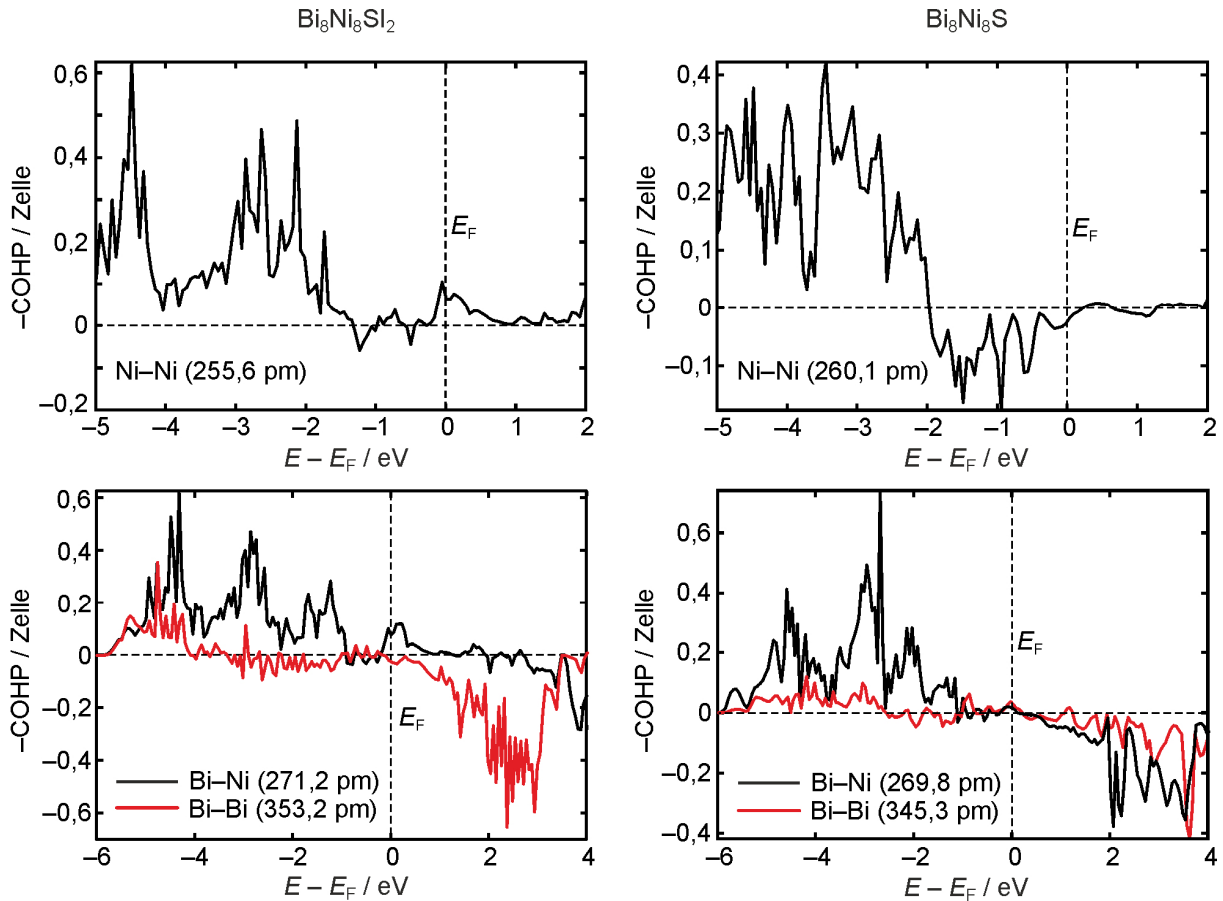


Abbildung 3.32: COHP berechnet für Ni-Ni-Wechselwirkungen (oben) sowie Bi-Ni- und Bi-Bi-Wechselwirkungen (unten) in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ (links) bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ (rechts) unter der Annahme der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln.

Bi-Bi-Wechselwirkungen dominieren ($-\text{ICOHP}(\text{Bi-Bi})$ beträgt ca. 0,2).

Unabhängig von den verwendeten Modellen konnten mittels ELI-D Mehrzentrenbindungen als 4Ni-Bi-Basins um leere $[\text{Ni}_{8/2}]$ -Antiprismen visualisiert werden (Abbildung 3.30, Basin 2), wie sie auch in früheren Analysen gefunden wurden.^[84, 85] Gefüllte $[\text{SNi}_{8/2}]$ -Antiprismen hingegen weisen eine etwas andersgeartete Mehrzentrenbindung auf, die sich als multisynaptische Basins in den Zentren der Tetraeder abzeichnen, die aus drei Ni-Atomen und einem Bi-Atom aufgespannt werden (Abbildung 3.30, Basin 1). Außerdem wurden paarweise, homoatomare Bindungen innerhalb der Nickelröhre anhand disynaptischer Basins identifiziert (Abbildung 3.30, Basin 3), deren Präsenz durch zusätzliche Vollpotential-LAPW-basierte Rechnungen bestätigt wurde. Diese Ni-Ni-Bindungen konkurrieren offensichtlich mit den gefundenen 8Ni-S-Multizentren-Bindungen, sodass sich sehr unterschiedliche ELI-D-Lokalisierungsdomänen in Abhängigkeit von der Anwesenheit der Schwefelatome in den

$\text{Ni}_{8/2}$ -Antiprismen entlang c abzeichnen (Abbildung 3.33). Ähnliche Bindungsschema werden auch in gefüllten bzw. leeren Seltenerd-Metall-Clustern beobachtet.^[145 – 147]

Zum Vergleich wurden zwei zur reduzierten Phase isostrukturelle Verbindungen $\text{Ta}_4\text{Te}_4\text{Si}$ ^[107, 108] bzw. $\text{Ta}_4\text{Te}_4\text{Fe}$ ^[109] mittels derselben quantenchemischen Rechenmethoden analysiert. Sie weisen keine disynaptischen Ta-Ta Basins und sehr polare paarweise Te-Ta-Bindungen auf (Anhang A7.5a Nr. 4). Die auftretenden Multizentrenbindungen sind in ihrer Synaptizität von den Atomen auf dem zentralen Kanal abhängig (Anhang A7.5a bis c). Somit unterscheiden sich beide isostrukturellen Verbindungen maßgeblich in ihren Bindungsverhältnissen von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ und liefern keine weitere Information für die Variabilität der ${}^\infty[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe bezüglich ihrer Ladung. Aufschluss darüber gibt letztendlich der Vergleich der Besetzung ähnlicher Basins des Subiodids und der reduzierten Phase. In $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ wird eine mittlere Besetzung der Ni-Bi-Basins mit 0,5 bis 0,7 Elektronen errechnet. Durch die Reduktion wird die Elektronenzahl dieser Mehrzentrenbindungen auf 0,83 bis 1,35 Elektronen erhöht. Ebenso werden die Ni-Ni-Basins in der reduzierten Phase mit einer größeren Elektronenzahl besetzt (0,5 bis 0,7 Elektronen) als im Subiodid (0,4 Elektronen). Die elektronische Flexibilität der ${}^\infty[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]^{n+}$ -Stäbe beruht tatsächlich auf dem heterometallischen Bi-Ni-Bindungssystem und den Ni-Ni-Bindungen.

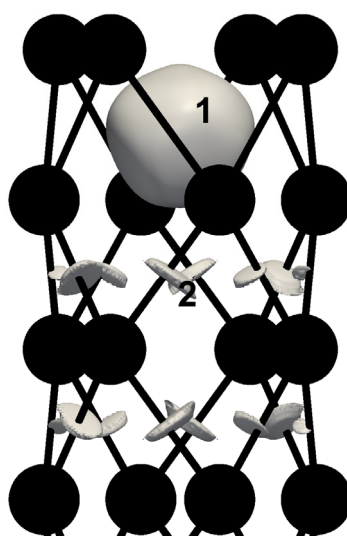


Abbildung 3.33: Unterschiedliche ELI-D-Lokalisierungsdomänen zwischen Paaren von Nickelatomen eines ungefüllten $\text{Ni}_{8/2}$ -Antiprismas sowie zwischen der Ni-Röhre und einem Schwefelatom. Die Ni-S- (1; $\gamma' = 1.23$) konkurrieren mit Ni-Ni-Wechselwirkungen (2; $\gamma' = 0.94$).

3.4 Niedertemperaturzersetzung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$

Die Bismutsubhalogenide der Strukturfamilie $\text{Bi}_9\text{M}_2\text{X}_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{Br}, \text{I}$)^[78] enthalten intermetallische ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_9\text{M}_2]$ -Stränge, die eine gewisse strukturelle Ähnlichkeiten zu den ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Strängen aufweisen (Abbildung 3.34) und ebenfalls in den Kristallstrukturen durch Iodionen voneinander separiert werden. Daher ließ sich annehmen, dass auch diese eindimensionalen Fragmente unter äußerst milden Bedingungen topochemische Reaktionen, wie die Deiodierung von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$, eingehen können.

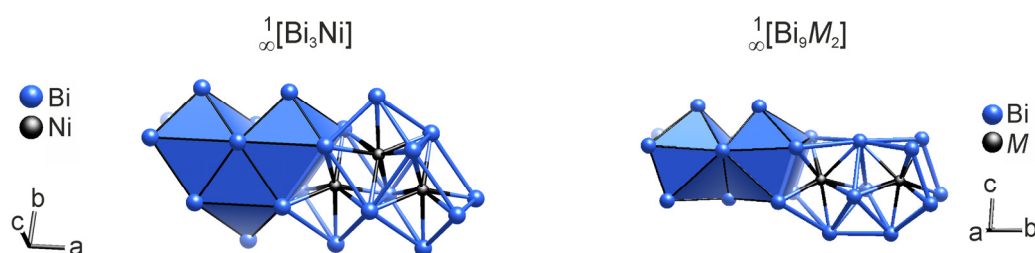


Abbildung 3.34: Eindimensionale intermetallische Teilstrukturen von Bi_3Ni (links) $\text{Bi}_9\text{M}_2\text{X}_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$ und $X = \text{Br}, \text{I}$; rechts). Die Abbildungen sind gleich skaliert.

3.4.1 Optimierte Synthesebedingungen für $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$

Kristalle von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ wurden bisher aus einer Mischung von vorreagierten Niobiodiden mit elementarem Bismut sowie Rhodium erhalten, indem das Phasengemisch bei 1300 K geschmolzen und nach 10 Stunden mit ca. 1 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.^[78] Die so präparierten Mischungen enthielten neben $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ -Kristallen auch Nebenprodukte, wie zum Beispiel NbOI_2 und BiI_3 , die im Temperaturgradienten (570 K nach 350 K) durch Sublimieren abgetrennt werden mussten. Mit dem Ziel, mildere Synthesebedingungen und eine bessere Phasenreinheit zu realisieren, wurde nun anstelle von Niobiodiden und elementarem Rhodium (Schmelzpunkt: 1964 °C) eine Mischung von BiI_3 und Bi_4Rh (Zersetzungstemperatur: 466 °C^[148]) im stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ eingesetzt. Die auftretenden Reaktionen wurden mittels DSC (Abbildung 3.35 und Tabelle 3.8) und in Referenzexperimenten mittels PXRD (Anhang A3.5 und A3.6) verfolgt.

Bei der ersten Aufheizung (mit 10 K/min) wird das erste exotherme Signal bei 353 °C (**H1**) beobachtet, das zur Phasenbildung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ gehört. Die Phasenbildung erfolgt

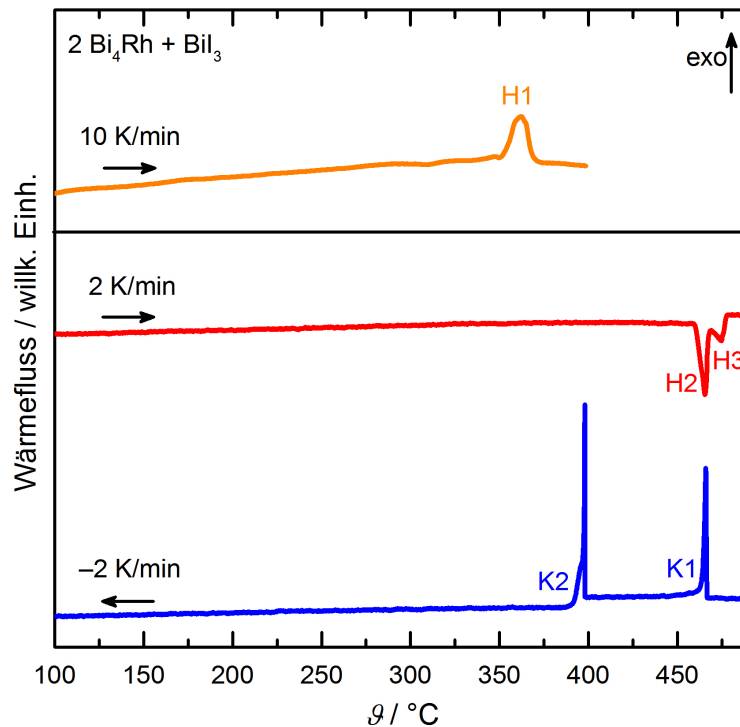


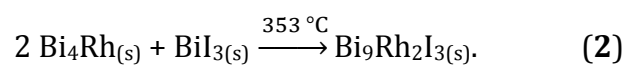
Abbildung 3.35: Thermogramme (DSC): erste Aufheizung eines Phasengemisches von BiI_3 und Bi_4Rh ($\text{Bi} : \text{Rh} : \text{I} = 9 : 3 : 2$) von RT bis auf 400 °C (+10 K/min, orangefarbene Linie) sowie zweite Aufheizung (+2 K/min, rote Linie) von RT bis auf 500 °C und anschließender Abkühlung (–2 K/min, blaue Linie).

Tabelle 3.8: DSC-Signale der ersten Aufheizung eines Phasengemisches von BiI_3 und Bi_4Rh ($\text{Bi} : \text{Rh} : \text{I} = 9 : 3 : 2$) von RT bis auf 400 °C (+10 K/min) sowie zweite Aufheizung (+2 K/min) von RT bis auf 500 °C und anschließender Abkühlung (–2 K/min).

Signal*	$\vartheta_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Zuordnung**
H1	353(5)	Phasenbildung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$
H2	460(5)	Umwandlung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ in bisher unbekannte Hochtemperaturphase
H3	-	Schmelzen der Hochtemperaturphase
K1	466(5)	Kristallisation der Hochtemperaturphase
K2	398(5)	Umwandlung der Hochtemperaturphase in $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$

*siehe Abbildung 3.35; **siehe Anhang A3.5 und A3.6.

demnach direkt im festen Ausgangsgemisch nach der Gleichung (2):



Bei weiterer Aufheizung treten zwei sich überlagernde endotherme Effekte auf. Das gebildete $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ wandelt sich bei dem endothermen Signal bei 460 °C (**H2**)

anscheinend in eine Hochtemperaturphase um, die bei geringfügig höherer Temperatur (Signal **H3**) schmilzt. Eine Mischung von BiI_3 und Bi_4Rh ($\text{Bi} : \text{Rh} : \text{I} = 9 : 3 : 2$), die bei 470°C gesintert wurde, zeigt im Pulverröntgendiffraktogramm dementsprechend sowohl die Reflexe von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ als auch weitere Reflexe, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten (Anhang A3.6). Obwohl beim Abkühlen eine gute Trennung zwischen der Phasenbildung der Hochtemperaturphase (Signal **K1** bei 466°C) und dessen Umwandlung in $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ (Signal **K2** bei 398°C) beobachtet wird, war es bisher nicht möglich, phasenreine Proben der Hochtemperaturphase zu erhalten. Die gebildete Verbindung liegt offensichtlich unterhalb der ermittelten Umwandlungstemperatur (**H2** bei 460°C) metastabil vor und wandelt sich daher bei der Temperung in $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ um. Möglicherweise kann der Stabilitätsbereich der noch unbekannten Hochtemperaturphase, die noch iodärmer sein sollte, durch Variation der Zusammensetzung des ternären Systems vergrößert werden, um Einkristalle für die Strukturanalyse zu züchten.

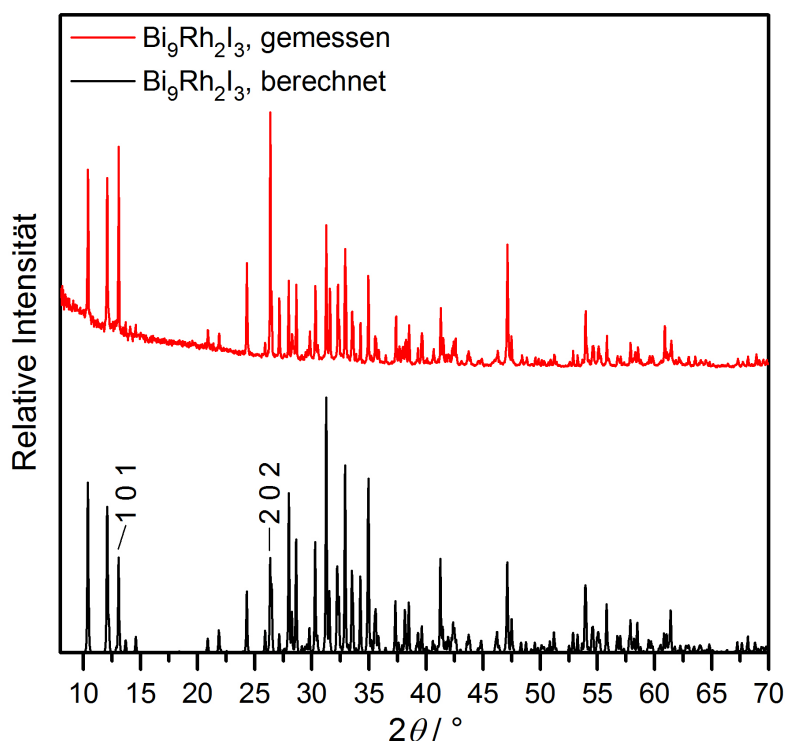


Abbildung 3.36: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ synthetisiert nach der optimierten Synthesevorschrift im Vergleich zu einem simulierten Pulverröntgendiffraktogramm basierend auf den literaturbekannten kristallographischen Daten.^[78] Aufgrund einer leichten Texturierung der gemessenen Pulverprobe von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ erscheinen die $h0h$ -Reflexe zu intensiv.

Aus den thermischen Analysen ließ sich ein optimiertes Temperaturprogramm für die Synthese von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ ableiten. Die Mischung von BiI_3 und Bi_4Rh ($\text{Bi} : \text{Rh} : \text{I} = 9 : 3 : 2$) wurde von RT bis $430\text{ }^\circ\text{C}$ (mit $+10\text{ K/min}$) aufgeheizt und sieben Tage bei dieser Temperatur gesintert. Anschließend erfolgte die Abkühlung bis $350\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer geringen Kühlrate ($-0,1\text{ K/min}$) und anschließend mit -1 K/min bis RT. Es wurden phasenreine Pulver von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ erhalten, die auch Kristalle mit mehreren Zehntel Millimetern Kantenlänge enthielten (Abbildung 3.36).

3.4.2 Die kalte Kristallisation von Bi_4Rh aus $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$

Mit den phasenreinen Pulverproben von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ wurde nun dessen Reaktivität gegenüber dem Reduktionsmittel $n\text{BuLi}$ unter milden Bedingungen untersucht. Dazu wurde das Bismutsubiodid in mehreren Experimenten mit sechs Äquivalenten $n\text{BuLi}$ (in n -Hexan gelöst) im Temperaturbereich $-18\text{ }^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 24\text{ }^\circ\text{C}$ in Kontakt gebracht. Eine Übersicht der durchgeführten Experimente findet sich im experimentellen Teil (Kapitel 2.3.5).

Erstaunlicherweise zersetzt sich $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ bereits bei einer Reaktionstemperatur von $-18\text{ }^\circ\text{C}$ teilweise und bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig in Bismut^[125] und Bi_4Rh ^[149] (Abbildung 3.37 und Anhang A1.1). Bei der Reaktionstemperatur von $24\text{ }^\circ\text{C}$ wurden zwar dieselben Produkte identifiziert, aber im Pulverröntgendiffraktogramm deutet sich insgesamt ein geringerer kristalliner Anteil im Produkt an. Unter Berücksichtigung der Reduktion von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ lässt sich für die ablaufende Zersetzungsreaktion des Bismutsubiodids die Gleichung (3) formulieren:



Bi_4Rh enthält $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Prismen mit geringem Torsionswinkel, die zwei interpenetrierende Netzwerke durch Kantenverknüpfung aufbauen. In $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ sind die Rhodiumatome ebenfalls von je acht Bismutatomen umgeben, wobei die Koordinationspolyeder näherungsweise als stark verzerrte quadratische Antiprismen betrachtet werden können (Abbildung 3.38). Diese sind zu $\infty[\text{Rh}_2\text{Bi}_9]$ -Strängen kondensiert, die ihrerseits durch Iodidionen voneinander separiert in der Kristallstruktur von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ vorliegen. Somit ist die Umwandlung der intermetallischen

Teilstrukturen von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ hin zu dem ${}^3[\text{Bi}_4\text{Rh}]$ -Netzwerk in Bi_4Rh nur unter weitgehender Restrukturierung möglich.

Offensichtlich genügt unter den angewandten reduktiven Bedingungen bereits eine sehr geringe thermische Aktivierung für vielfältige Bindungsbrüche mit nachfolgender Neuverknüpfung. Somit sollte die temperaturabhängigen Reaktivitäten von *n*-Butyllithium und den Bismutsubhalogeniden für weitere Reaktionen gezielt untersucht und genutzt werden.

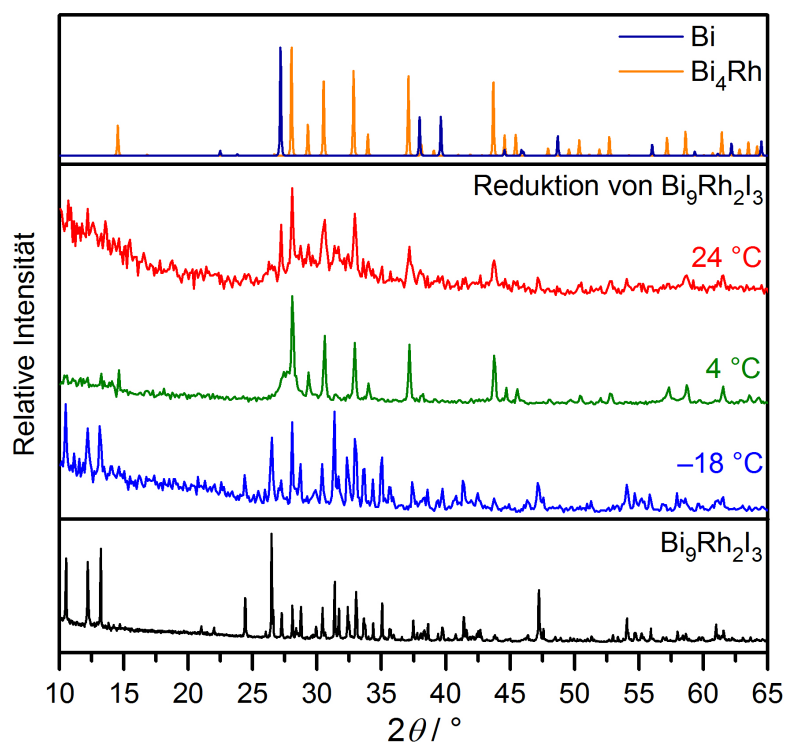


Abbildung 3.37: Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) der Reaktionsprodukte nach der reduktiven Behandlung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (blau: $-18\text{ }^\circ\text{C}$, grün: $4\text{ }^\circ\text{C}$, rot: $24\text{ }^\circ\text{C}$). $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ (schwarz, unten) wurde nach der optimierten Synthesevorschrift hergestellt. Die simulierten Pulverröntgendiffraktogramme für Bismut^[125] und Bi_4Rh ^[149] wurden aus literaturbekannten kristallographischen Daten berechnet.^[127]

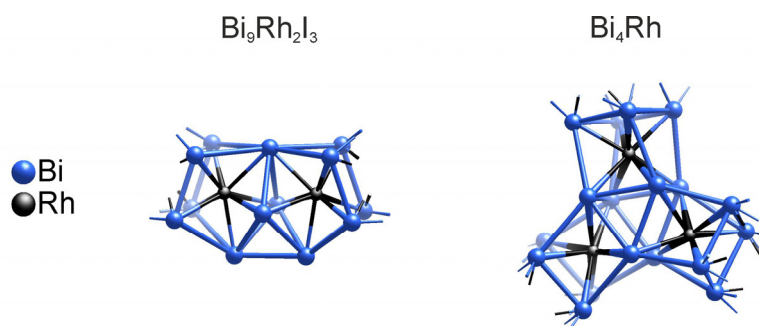


Abbildung 3.38: Koordinationsumgebungen der Rhodiumatome in $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ und Bi_4Rh .

4 Topochemie an Bismutsubhalogeniden mit zweidimensionaler intermetallischer Teilstruktur und deren Niedertemperaturzersetzung

Über die erfolgreich durchgeführten topochemischen Transformationen der verschiedenen Bismutsubhalogenide mit eindimensionaler intermetallischer Teilstruktur hinausgehend, wurde im Folgenden die Reaktivität des in Schichten aufgebauten Bismutsubhalogenids $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ gegenüber *n*-Butyllithium untersucht.

4.1 Das schichtartig aufgebaute Bismutsubhalogenid $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ als Feststoffprekursor

4.1.1 Optimierung der Synthese von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ auf der Grundlage thermischer Analysen

Um $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ als Feststoffprekursor verwenden zu können, musste dessen Synthese hinsichtlich der Phasenreinheit und der Bedingungen des Kristallwachstums optimiert werden. Entsprechend der literaturbekannten Synthese^[88] lässt sich $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ durch Sinterung eines Gemisches von Bi, BiI und PtI_2 (oder alternativ Bi, Pt und I_2) bei 630 K innerhalb einiger Wochen darstellen. Dabei werden jedoch auch mehrere Nebenprodukte wie BiPt , Bi_2Pt und BiI_3 gebildet. Als Grundlage für die Optimierung wurden nun die Phasenbildung und -zersetzung mittels DSC eingehend charakterisiert.

Bei der Aufheizung eines Phasengemisches von Bi, BiI_3 und PtI_2 (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) mit 2 K/min bis auf 800 °C werden mehrere thermische Effekte beobachtet (Abbildung 4.1). Um die zugehörigen Umwandlungen den Signalen zuzuordnen, wurden Mischungen dieser Zusammensetzung bei der jeweiligen Temperatur für eine Stunde getempert und die vorhandenen kristallinen Phasen mittels PXRD ermittelt (Anhang A3.7 bis A3.11). Das exotherme Signal bei 176 °C (**H1**) ordnet sich so der Bildung von $\text{Bi}_{20}\text{Pt}_3\text{I}_{36}$ ^[75] und das exotherme Signal bei 321 °C (**H5**) der Bildung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ zu. Letztere Verbindung zersetzt sich mit dem endothermen Effekt bei 452 °C (**H6**). Die weiteren Signale **H2**, **H3**, **H4** und **H7** gehören zum binären Phasensystem Bi–Pt. Die Zuordnung ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

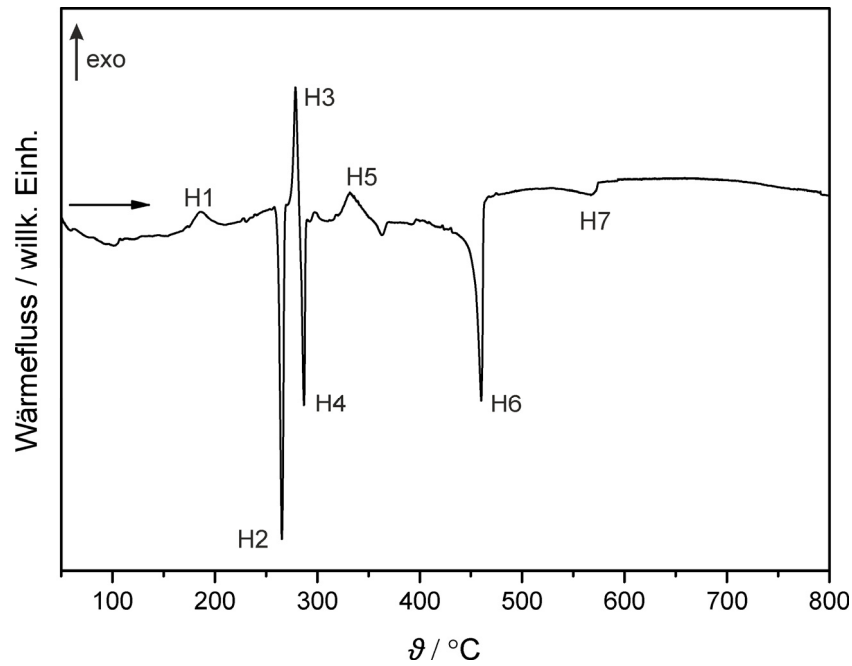


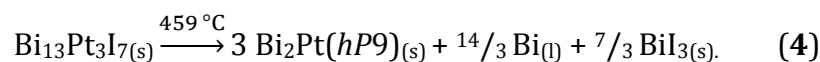
Abbildung 4.1: Thermogramm (DSC): Aufheizung eines Phasengemisches von Bi, BiI₃ und PtI₂ (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) mit 2 K/min von RT bis auf 800 °C.

Tabelle 4.1: DSC-Signale der Aufheizung eines Phasengemisches von Bi, BiI₃ und PtI₂ (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) mit 2 K/min von RT bis auf 800 °C.

Signal*	$\vartheta_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Zuordnung**
H1	176(5)	Phasenbildung von Bi ₂₀ Pt ₃ I ₃₆
H2	261(5)	Schmelzen von Bismut (eutektische Mischung von Bi-Pt)
H3	275(5)	Phasenbildung von Bi ₂ Pt(<i>oP24</i>)
H4	283(5)	Phasenumwandlung Bi ₂ Pt(<i>oP24</i>) → Bi ₂ Pt(<i>cP12</i>)
H5	321(5)	Phasenbildung von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ und folgendes Schmelzen von Spuren von BiI ₃
H6	452(5)	peritektische Zersetzung von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇
H7	540(5)	Schmelzen von Bi ₂ Pt(<i>hP9</i>)

*siehe Abbildung 4.1; **siehe Anhang A3.7 bis A3.11.

In einem weiteren DSC-Experiment wurde die peritektische Zersetzung von Bi₁₃Pt₃I₇-Kristallen näher analysiert (Abbildung 4.2 und Tabelle 4.2):



Bei der Abkühlung der gebildeten homogenen Schmelze treten zwei exotherme Effekte auf. Das Signal bei 538 °C (**K1**) gehört zur Kristallisation von Bi₂Pt(*hP9*), das

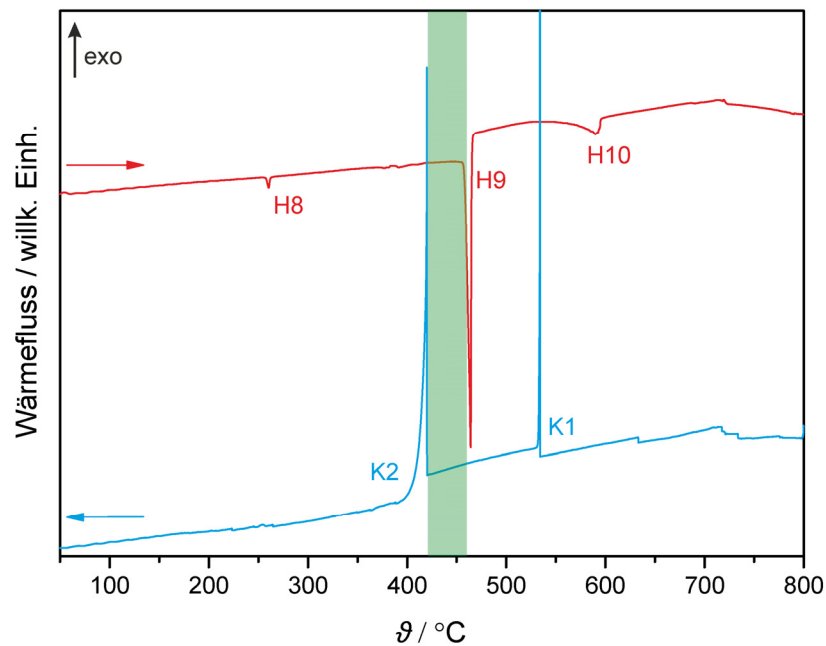


Abbildung 4.2: Thermogramm (DSC): Aufheizung (+2 K/min; rote Linie) von RT bis auf 800 °C von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und anschließende Abkühlung bis RT (−2 K/min; blaue Linie). Der abgeschätzte Ostwald-Miers-Bereich ist in grün markiert.

Tabelle 4.2: DSC-Signale der Aufheizung (+2 K/min) von RT bis auf 800 °C von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und anschließende Abkühlung bis RT (−2 K/min).

Signal*	$\vartheta_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Zuordnung**
H8	258(5)	Schmelzen von Spuren von Bismut
H9	459(5)	peritektische Zersetzung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$
H10	576(5)	Schmelzen von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$
K1	534(5)	Kristallisation von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$
K2	420(5)	Kristallisation von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$

*siehe Abbildung 4.2; **siehe Anhang A3.12.

oftmals auch als $\gamma\text{-Bi}_2\text{Pt}^{[150]}$ bezeichnet wird, und das Signal bei 412 °C (**K2**) zur Kristallisation von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Erstaunlicherweise liegt nach der Abkühlung nahezu phasenreines $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ vor, was auf eine Reaktion des zwischenzeitlich gebildeten $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ mit der Schmelze schließen lässt (Anhang A3.12).

Auf der Grundlage der thermischen Analysen wurde ein optimiertes Temperaturprogramm entwickelt. Für die Synthese von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wurde die Mischung von Bi, PtI_2 und BiI_3 (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) bei 700 °C geschmolzen und dann schnell

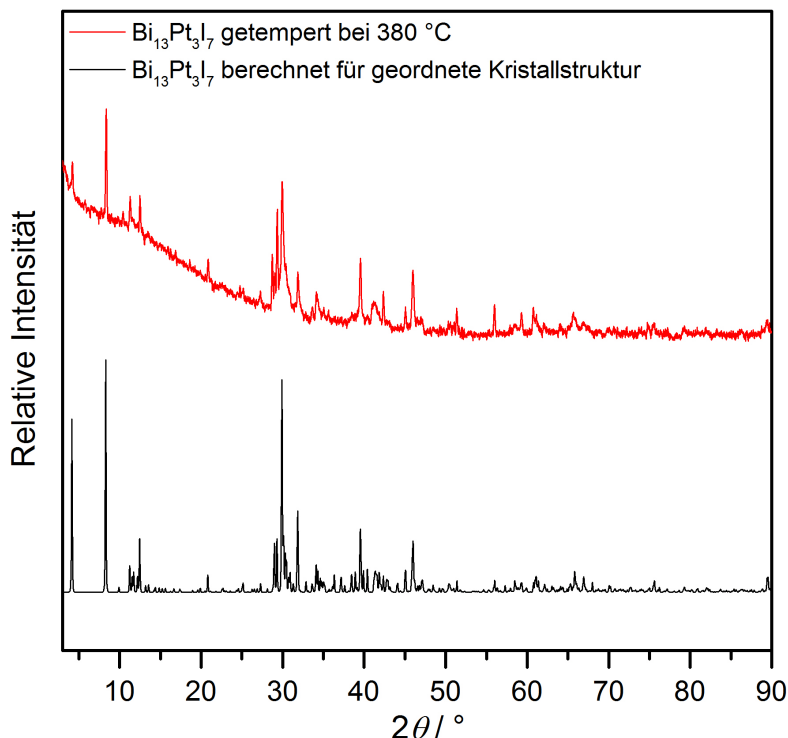


Abbildung 4.3: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ synthetisiert nach der optimierten Synthesevorschrift im Vergleich zu einem simulierten Pulverröntgendiffraktogramm basierend auf der Neubestimmten, geordneten Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$.

(-240 K/h) auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, um lediglich kleine und sehr reaktive $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ -Kristallite zu erhalten. Daraufgehend wurden $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Kristalle im abgeschätzten Ostwald-Miers-Bereich ($420 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $459 \text{ }^\circ\text{C}$; Abbildung 4.2; gekennzeichnet in grün) unter langsamen (-1 K/h) Abkühlen auf $380 \text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet. Nach sechstägiger Temperung wurden die Kristalle durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gebildete Produkt war phasenreines $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ (Abbildung 4.3), das als schwarze, plättchenförmige Kristalle mit glänzender Oberfläche und Kantenlängen bis zu einem Millimeter kristallisierte.

4.1.2 Die geordnete Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$

Die literaturbekannte Kristallstruktur^[88] von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ baut sich aus drei verschiedenen Strukturmotiven auf (Abbildung 4.4):

- (A) honigwabenförmige $\infty^2[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]^{3+}$ -Netze, die sich aus kantenverknüpften $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfeln zusammensetzen und in deren hexagonal-prismatischen Lücken sich Iodidionen befinden,

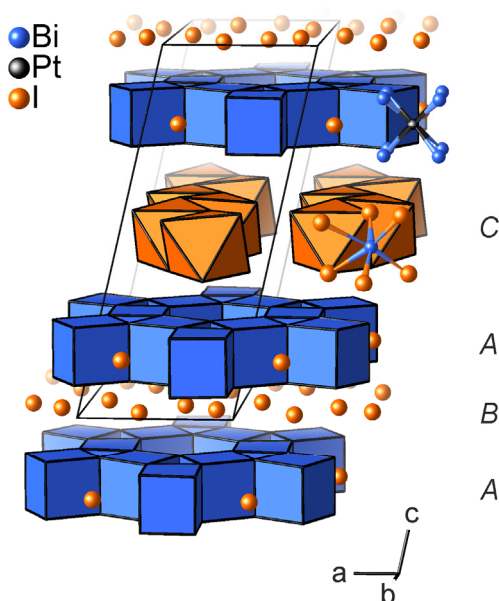


Abbildung 4.4: Projektion der neubestimmten, geordneten Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Kantenverknüpfte $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfel bilden honigwabeförmige Netze (A und A'), die durch Iodidschichten (B) und Schichten paralleler Stränge aus kantenverknüpften $[\text{Bi}_2\text{I}_{4/2}]$ -Oktaedern (C) separiert sind.

(B) annähernd planare Schichten von hexagonal angeordneten Iodidionen und (C) Schichten parallel orientierter ${}^1_\infty[\text{BiI}_4]$ -Zickzack-Stränge aus kantenverknüpften $[\text{Bi}_2\text{I}_{4/2}]$ -Oktaedern.

Die intermetallischen Schichten (A) sind alternierend durch Iodidionen (B) und Iodidobismutatschichten (C) voneinander separiert. Die zu einer Iodidschicht direkt benachbarten intermetallischen Schichten unterscheiden sich um ein Inkrement senkrecht zur ab -Ebene von ca. 880 pm und einer Ursprungsverschiebung um $(a-b)/4$, sodass sich $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfeln über (bzw. unter) den hexagonal-prismatischen Lücken befinden (Anhang A5.6). Sie werden im Folgenden durch die Markierung A und A' voneinander unterschieden. Es ergibt sich in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ die Schichtabfolge $A-B-A'-C$.

In der bekannten Strukturbestimmung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wurde ein Fehlordnungsmodell für die Schicht C eingeführt. Aufgrund von Stapelfehlern in der Realstruktur konnte die Existenz der ${}^1_\infty[\text{BiI}_4]$ -Zickzack-Stränge mittels der Röntgenbeugungsexperimente zwar nicht direkt bestimmt werden, jedoch wurden diese als Ursache der halbbesetzten Bismutlagen vermutet.^[88]

Einkristalle von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$, die nach der optimierten Synthesevorschrift präpariert wurden, weisen Überstrukturreflexe auf, sodass eine primitive Elementarzelle gefunden

wird mit: $a = 911,51(3)$ pm; $b = 1578,26(5)$ pm; $c = 2243,01(7)$ pm; $\alpha = 103,649(1)^\circ$; $\beta = 101,620(1)^\circ$; $\gamma = 90,091(1)^\circ$. Die Neubestimmung der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ bestätigte die Ausordnung der ${}^\infty[\text{BiI}_4]$ -Stränge in dieser größeren Elementarzelle (Abbildung 4.4; Anhang A4.11, A4.12 sowie A4.21). Es lässt sich auch eine innenzentrierte Zelle mit pseudomonokliner Metrik aufstellen, obwohl in der Struktur die korrespondierenden Symmetrieelemente nur lokal vorhanden sind und sich durch die Kombination der verschiedenen Schichten und Schichtsymmetrien nicht auf die gesamte Struktur übertragen. Abbildung 4.5 verdeutlicht die Pseudosymmetrie unter Bezugnahme auf die Schichtgruppen.

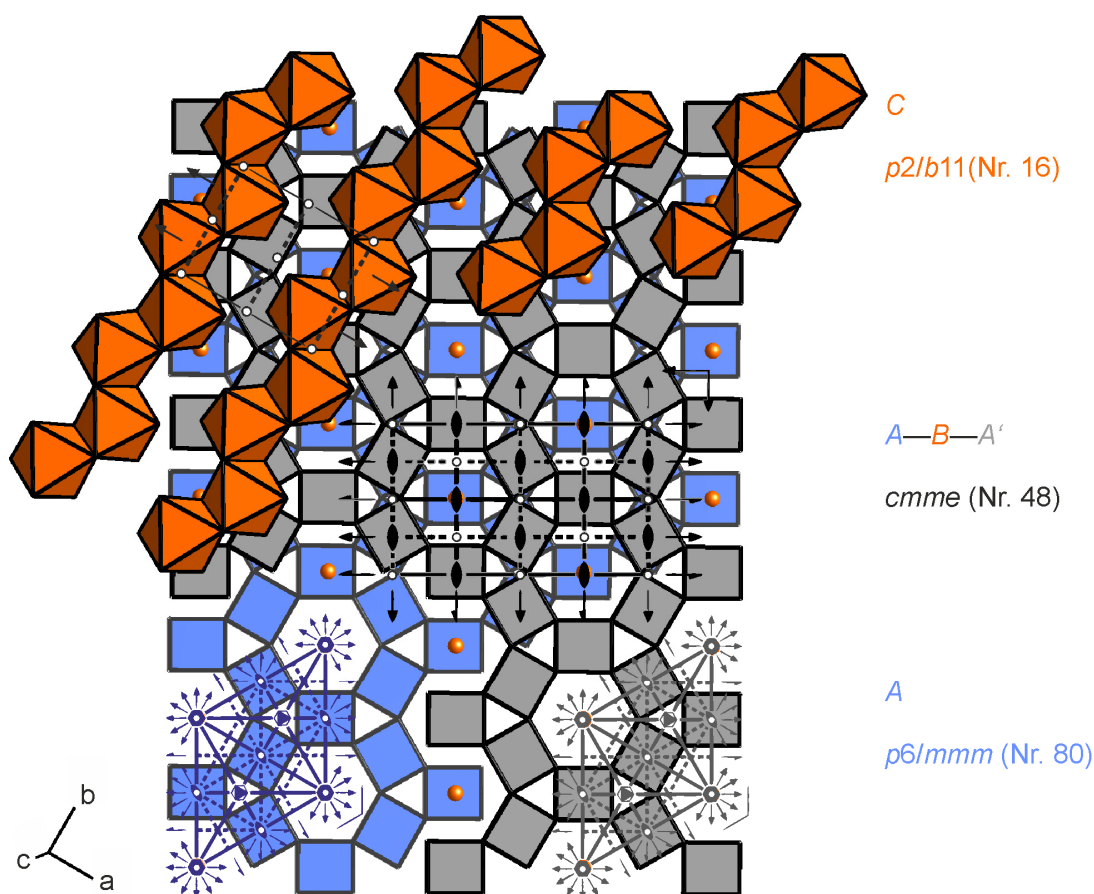


Abbildung 4.5: Stapelung der Schichten und Kombination ihrer Schichtsymmetrien in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Das honigwabeförmige ${}^\infty[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netz (A) weist die Symmetrie der hexagonalen Schichtgruppe $p6/mmm$ (Nr. 80; in blau und grau markiert) auf. Die Kombination zweier intermetallischer Schichten und einer Iodidschicht verringert die Symmetrie hin zur orthorhombischen Schichtgruppe $cmme$ (Nr. 48). Durch die Kombination mit Iodidobismutatschichten (C), die die monokline Schichtgruppe $p2/b11$ (Nr. 16) besitzen, entfallen alle Spiegelebenen, Gleitspiegelebenen, Drehachsen und Schraubenachsen. Die Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ ist triklin.

4.2 Topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ in das Bismutsubhalogenid $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$

4.2.1 Temperaturabhängige Reaktionen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit *n*-Butyllithium

Auf der Grundlage des phasenreinen Feststoffprecursors $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wurde dessen Reaktivität gegenüber dem Reduktionsmittel *n*BuLi (als Lösung in Hexan) unter milden Bedingungen untersucht. Dazu wurde $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ unter Beachtung der Ergebnisse zur Niedertemperaturzersetzung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ im mehreren Experimenten mit verschiedenen Mengen an *n*BuLi (in *n*-Hexan gelöst) im Temperaturbereich $-18\text{ °C} \leq \vartheta \leq 70\text{ °C}$ überschichtet. Eine Übersicht über die durchgeführten Experimente findet sich im experimentellen Teil (Kapitel 2.3.6).

Während bis 24 °C keine Reaktion festgestellt werden konnte, wurden in pulverröntgendiffraktometrischen Analysen von Proben, die bei höherer Reaktionstemperatur behandelt worden waren, zusätzliche Reflexe gefunden, und es zeichnete sich röntgenographisch eine Verringerung der Kristallinität des Eduktes ab (Anhang A3.13). Die Kristallmorphologie verblieb dabei bis zu Reaktionstemperaturen von 45 °C im Wesentlichen unverändert (Abbildung 4.6a-c). Detaillierte rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen der plättchenförmigen Kristalle zeigten jedoch, dass bei der reduktiven Behandlung Risse (Abbildung 4.6d) und Brüche (Abbildung 4.6e) entlang der Seitenflächen entstanden waren. Im Unterschied dazu wurden die Kristalle bei der Anwendung noch höherer Reaktionstemperaturen deutlich geschädigt (Abbildung 4.6f).

Die Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigte eine Verringerung des Iodanteils der behandelten Kristalle ($24\text{ °C} \leq \vartheta \leq 70\text{ °C}$; Anhang A1.2 und A1.3) im Vergleich zu $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Daher wurden die Kristallstrukturen mehrerer Kristalle mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht.

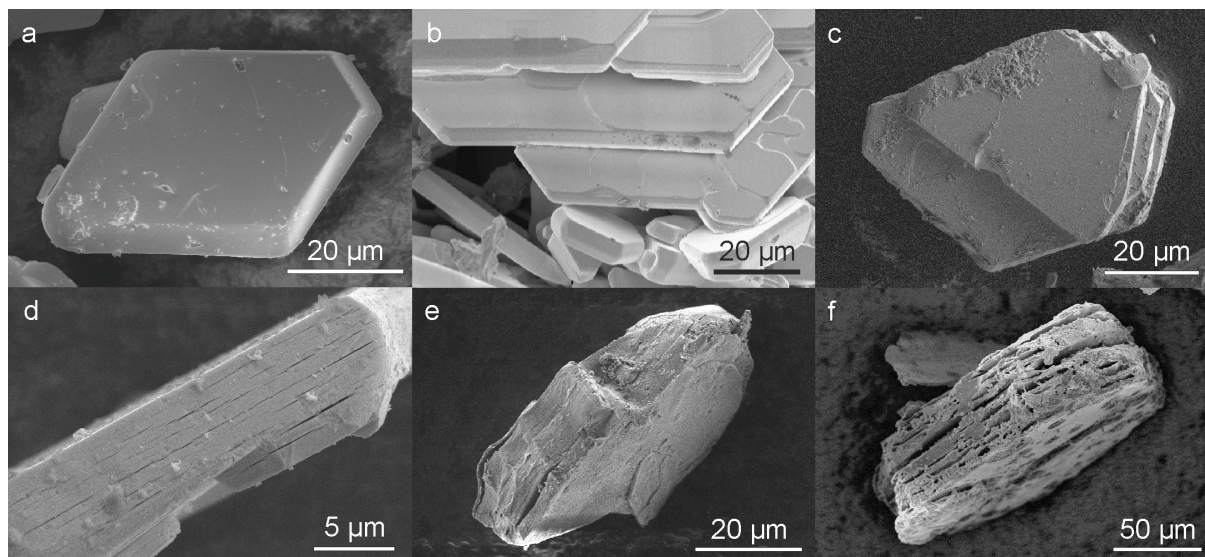


Abbildung 4.6: REM-Abbildungen der typischen Morphologie der Kristalle von Bi₁₃Pt₃I₇ (a und b) sowie der Produkte nach der Behandlung mit *n*BuLi bei verschiedenen Temperaturen für jeweils zwei Tage (c: 24 °C mit 14 eq *n*BuLi; d: 24 °C mit 70 eq *n*BuLi; e: 45 °C mit 67 eq *n*BuLi; f: 70 °C mit 67 eq *n*BuLi).

4.2.2 Die topochemische Transformation von Bi₁₃Pt₃I₇ zu Bi₁₂Pt₃I₅

Bi₁₃Pt₃I₇-Kristalle, die für drei Wochen bei 24 °C mit 67 Äquivalenten von *n*BuLi in Kontakt gebracht worden waren, wiesen im Vergleich zum Ausgangsmaterial in ihrem Röntgenbeugungsbild zusätzliche Reflexe auf. Tatsächlich handelte es sich bei den Kristallen um das Intermediat einer ablaufenden Kristall-zu-Kristall-Umwandlung.

Ein kompositartiger Kristall bestand zum einen aus triklinem Bi₁₃Pt₃I₇ und zum anderen aus einer weiteren Verbindung mit orthorhombischem, flächenzentriertem Gitter ($a = 913,4(3)$ pm, $b = 1580,0(4)$ pm und $c = 1756,3(5)$ pm), wobei dieses in besonderer Weise mit dem triklinen Gitter korreliert. Die c^* -Achsen beider reziproker Gitter weisen in dieselbe Richtung, d. h. die (001)-Gitterebenen beider Kompositstrukturen sind parallel orientiert. Die Gitterparameter a , b und γ sind für beide Strukturen annähernd gleich, was auf eine zweidimensionale strukturelle Analogie der orthorhombischen Struktur zum schichtartigen Aufbau von Bi₁₃Pt₃I₇ hindeutet. Die reziproken Gitterebenen a^*b^* besitzen hingegen unterschiedliche Orientierungen zwischen beiden Verbindungen, sodass die Realraumvektoren c in verschiedene Richtungen zeigen. Somit ist für die orthorhombische Struktur eine Stapelung zu erwarten, die sich von Bi₁₃Pt₃I₇ unterscheidet. Der Gitterparameter c der

orthorhombischen Einheitszelle entspricht zudem der doppelten Höhe einer A - B -Doppelschicht (ca. 880 pm), woraus insgesamt ein Strukturmodell ohne Iodidobismutatschichten zu erwarten ist.

Die Strukturlösungen und -verfeinerungen beider Strukturen im Komposit waren problematisch aufgrund der Superposition beider Beugungsbilder. Durch die Koinzidenz der c^* -Achsen und der partiellen Koinzidenz der kristallographischen a^*b^* -Ebenen beider Strukturen, enthielt der Datensatz des Beugungsexperiments auf der Grundlage eines der Gitter auch Informationen der zweiten Struktur. Ausgehend vom Datensatz für das triklinen Gitter konnte die bekannte Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ verfeinert werden, die jedoch die typische Fehlordnung der ${}^1[\text{BiI}_4]$ -Stränge zeigte. Die Verfeinerung lieferte zudem sehr große Restelektronendichten. Deren Maxima entsprechen den Bismutatome eines ${}^2[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netzes und können daher als Artefakte einer anderen lateralen Position der intermetallischen Schichten interpretiert werden. Die Positionen der Pt- und I-Atome in beiden Schichtanordnungen fallen aufeinander. Offensichtlich sind die

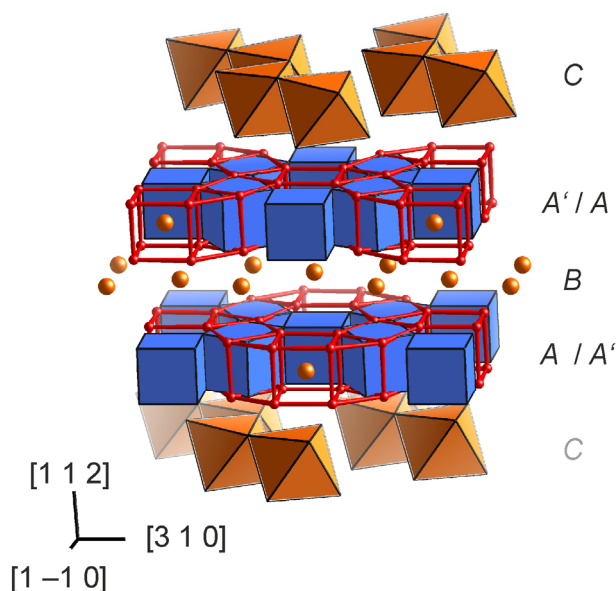


Abbildung 4.7: Modell der mittleren Kristallstruktur eines teilweise umgewandelten Kristalls von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Die intermetallischen Schichten von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ (als blaue Würfel gezeichnet) sind von Artefakten honigwabeförmiger ${}^2[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze (in rot markiert) des Umwandlungsproduktes ($\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$) überlagert. Diese weisen eine Stapelfolge ($A' \rightarrow A$) auf, welche zu der ursprünglichen Situation in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ ($A \rightarrow A'$) entgegengesetzt verläuft. In dem Komposit ist die Fernordnung der ${}^1[\text{BiI}_4]$ -Stränge der Schichten C nicht mehr vorhanden, sodass die eingezeichnete Ordnungsvariante frei gewählt wurde. Die angegebenen Gitterrichtungen beziehen sich auf die geordnete Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$.

intermetallischen Schichten *A* und *A'* von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit einer zweiten Lage der honigwabenförmigen ${}^2_{\infty}[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze überlagert, deren Positionen bezüglich der geordneten Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ um $(a-b)/4$ relativ zu den vorhandenen intermetallischen Schichten verschoben sind (Abbildung 4.7, Anhänge A4.13 – A4.15).

Die Strukturlösung auf der Grundlage des Beugungsbildes der orthorhombischen Struktur führte zu einer neuen Verbindung mit der Summenformel $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. Sie kristallisiert in der Raumgruppe *Fmmm* (Nr. 69). Die Struktur (Abbildung 4.8, Anhang A4.16, A4.17 sowie A4.18) baut sich erwartungsgemäß aus honigwabenförmigen ${}^2_{\infty}[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netzen (*A*) und dazu alternierenden Iodidschichten (*B*) auf, wie sie auch in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ vorliegen, jedoch sind in ihr keine Iodidobismutatschichten (*C*) enthalten. Der in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ vorhandene Stapelvektor *A–B–A'* entspricht einem Gittervektor in der $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Struktur (Zentrierung). Auch in dieser Strukturverfeinerung werden Maxima in der Restelektronendichte gefunden, die als eine Überlagerung mit der zweiten Struktur des Kompositkristalls (also $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$) interpretiert werden konnten (Anhang A4.17).

Untersuchungen eines Kompositkristalls (21 d, 67 eq *n*BuLi, 45 °C) mittels HRTEM zeigten die Koexistenz von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ - und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domänen (Abbildung 4.9, Mitte). Eine Vielzahl großer Domänen (mehrere Nanometer lang) jeder Verbindung liegen im

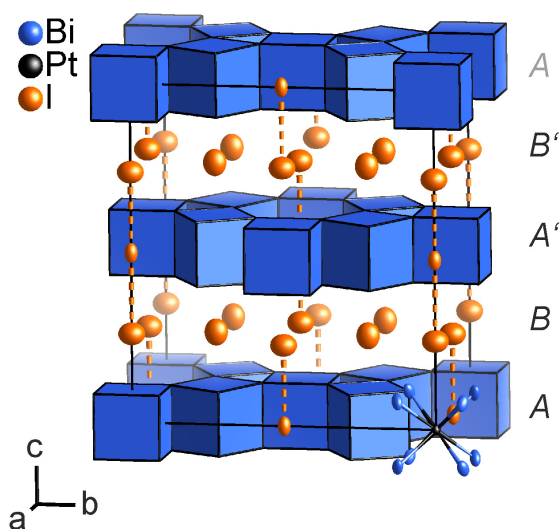


Abbildung 4.8: Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ ermittelt aus Röntgenbeugungsexperimenten an einem teilweise umgewandelten Kristall von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Kantenverknüpfte $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfel (in blau dargestellt) bilden honigwabenförmige ${}^2_{\infty}[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze (*A* und *A'*), die durch Iodidschichten (*B* und *B'*) voneinander separiert sind. Die Ellipsoide entsprechen 95 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Kristall räumlich separiert vor: Die $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domänen befinden sich dabei hauptsächlich an den Rändern des Kompositkristalls, was auf einen an der Oberfläche beginnenden und ins Innere des Kristalls fortschreitenden Umwandlungsprozess hindeutet. Die $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domänen scheinen eine schlechtere Kristallinität als die $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domänen aufzuweisen. Sie sind stark geschädigt und weisen Verbiegungen auf. Desweiteren wird der Kontrast, der der Ordnung der Iodidobismutat-Stränge entspricht (Abbildung 4.9, links, HRTEM-Simulation), in den experimentellen HRTEM-Abbildungen kaum widergegeben.

In den Umwandlungsregionen (Reaktionsfronten) sind die Domänen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ entweder unter Krümmung der intermetallischen Schichten und Iodidschichten oder über eine amorphe Region miteinander verbunden. Die Zone $[010]^*$ der $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domäne des Kompositkristalls ist nahezu parallel zu der Zone $[\bar{2}10]^*$ der benachbarten $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domäne (Abbildung 4.9, links und rechts). Die unterschiedlichen

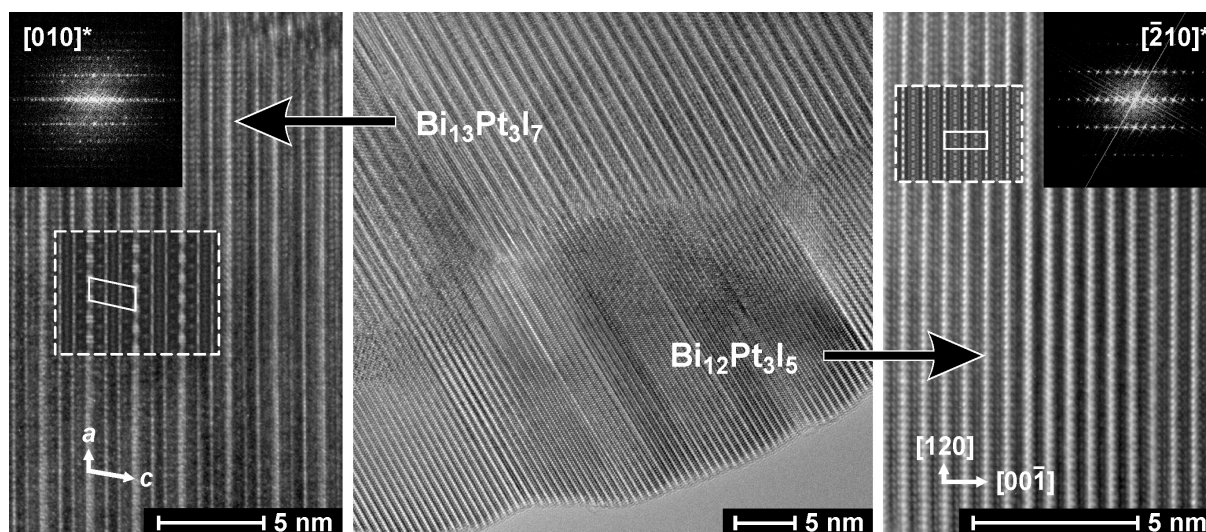


Abbildung 4.9: HRTEM-Abbildungen von der Umwandlungsregion (Mitte) einer $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domäne zu einer $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domäne in einem Kompositkristall sowie von einer ausgerichteten $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domäne (links $[010]$ -Zone) und einer ausgerichteten $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domäne (rechts $[\bar{2}10]$ -Zone). Die Domänen wurden auf die zueinander nächstgelegenen Zonen ausgerichtet. Die experimentellen HRTEM-Abbildungen sind mit Fouriertransformationen und HRTEM-Simulationen ($\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$: $t = 8 \text{ nm}$, $f = -60 \text{ nm}$; $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$: $t = 14 \text{ nm}$, $f = -60 \text{ nm}$, gestrichelter Rahmen) überlagert. Für $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ entsprechen helle, breite Streifen den Iodidobismutat-schichten. Die Punkte der hellen, dünnen Streifen zeigen die Platinatome der intermetallischen Schichten an. Die grauen Punkte in den dunklen Streifen zwischen den intermetallischen Schichten sind Iodidschichten. Für $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ entsprechen die hellen Punkte Platinatomen, und die grauen Punkte der dunklen Streifen gehören zu den Iodidschichten.

Indizes lassen sich dabei zum einen auf die unterschiedlichen Koordinatensysteme für die triklin und die orthorhombische Struktur und zum anderen auf einen geringen Versatz der Domänen zurückführen. Die therotische Ausrichtung beider Einheitszellen bei koinzidierenden *ab*-Ebenen liefert für die gleiche Blickrichtung beide experimentell beobachteten Zonen (Anhang A5.7). Die intermetallischen Schichten verlaufen demnach durchgängig von der einen Domäne in die benachbarte, wodurch das topotaktische Fortbestehen dieser bei der Transformation von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ zu $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ bestätigt wird. Die beobachtete Koexistenz beider Strukturen in den untersuchten Kristallen deutet darauf hin, dass diese Intermediate der fortschreitenden Umwandlung sind.

Da die Transformation bei 24 °C unvollständig verläuft, folgten Untersuchungen von Kristallen, die bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C reduktiv behandelt wurden. HRTEM-Untersuchungen bestätigten das Vorhandensein kristalliner $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domänen (mit bis zu 50 nm Länge), die von amorphen Bereichen umschlossen (Abbildung 4.10) sind. Hingegen wurden keine verbleibenden $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domänen gefunden. Die enorme Zellverkleinerung entlang der *c*-Achse (ca. –22 %) spiegelt sich in der Ausbildung von Haarrissen zwischen den intermetallischen Schichten wider, die sich in makroskopische Risse und Brüche zu den Seitenflächen hin fortpflanzen (Abbildung 4.6e).

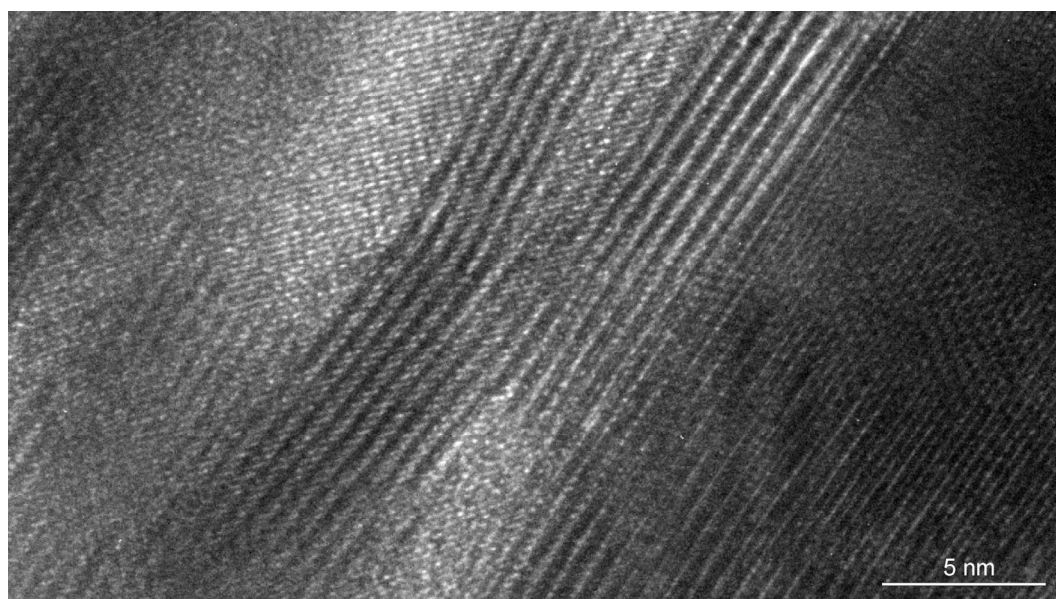


Abbildung 4.10: HRTEM-Abbildungen eines $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Kristalls, der durch die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ bei 45°C innerhalb von zwei Tagen synthetisiert wurde. Die kristallinen Domänen gehören zu $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. Es wurden keine $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domänen im Kristall gefunden.

Trotz der massiven Realstrukturdefekte gelang es, an einigen Kristallen die Kristallstruktur mittels Einkristallröntgenbeugung zu ermitteln. Hierbei bestätigten sich das Strukturmodell für $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ sowie der vollständige Abbau der Iodidobismutatschichten. Die Synopse über die strukturellen und kristallographischen Daten in Tabelle 4.3 bezieht sich auf die Strukturbestimmung anhand eines vollständig umgewandelten $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Kristalls (Anhang A4.19 sowie A4.20). Das aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltene Modell wurde darauffolgend Geometrieoptimierungen mittels DFT-Rechnungen unterzogen, wobei lediglich das Symmetriegerüst der Struktur als unveränderlich angenommen wurde. Die Optimierung konvergierte und die ermittelten Zellkonstanten und Atomparameter verblieben nahezu identisch (Anhang A7.6).

In mehreren Experimenten bei 24 °C sowie 45 °C zeigte sich, dass die ablaufenden Reaktionen im heterogenen Reaktionsgemisch schwer steuerbar sind, sodass in diesem Temperaturbereich zum Teil die Reaktion der $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Kristalle stark gehemmt war oder bereits eine Zersetzung zu binären intermetallischen Verbindungen auftrat. Durch die Variation der Stoffmengenanteile von $n\text{BuLi}$ ließen sich als günstige Syntheseparameter für die Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ zu $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ eine Reaktionstemperatur von 45 °C, zwei Tage Kontaktzeit und vier Äquivalente $n\text{BuLi}$ (bezogen auf $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$) ermitteln. Im Pulverröntgendiffraktogramm wurde Bismut als Nebenprodukt gefunden (Anhang A3.13). In Anlehnung an die Reduktion von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ lässt sich für die ablaufende Redoxreaktion die Reaktionsgleichung (5) annehmen:



Lithiumiodid und n -Oktan konnten für diese Reaktion bisher nicht nachgewiesen werden, da sie — im Vergleich zu dem Lösungsmittel und anderen Nebenprodukten, die bei der Deaktivierungsreaktion von $n\text{BuLi}$ entstehen — in äußerst geringen Mengen vorliegen.

Tabelle 4.3: Synopse über kristallographische und strukturelle Daten für die Neubestimmte, geordnete Kristallstruktur sowie die literaturbekannte^[88] Strukturbeschreibung (kursiv) von Bi₁₃Pt₃I₇ und für Bi₁₂Pt₃I₅.

	Y: Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ (geordnet)	Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ ^[88]	Z: Bi ₁₂ Pt ₃ I ₅	$\Delta_{\text{rel}} =$ (Z-Y) / Y
Kristallsystem	triklin	<i>triklin</i>	orthorhombisch	
Raumgruppentyp	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>C</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>Fmmm</i> (Nr. 69)	
Zellparameter				
<i>a</i> / pm	911,51(3)	<i>1581,0(2)</i>	918,4(7)	+0,8 %
<i>b</i> / pm	1578,26(5)	<i>912,6(1)</i>	1584(2)	+0,4 %
<i>c</i> / pm	2243,01(7)	<i>2149,6(6)</i>	1750(2)	-22,0 %
α / °	103,649(1)	<i>90,03(2)</i>	90	
β / °	101,620(1)	<i>96,96(2)</i>	90	
γ / °	90,091(1)	<i>90,11(1)</i>	90	
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	3067,3(2)	<i>3079(1)</i>	2546(5)	-17,0 %
<i>Z</i>	4	4	4	
$\rho_{\text{berechnet}}$ / g/cm ³	9,074	<i>9,041</i>	9,725	+7,2 %
mittlere interatomare				
Abstände <i>d</i>(σ) / pm*				
(Bi—Bi) _{hexagonales Prisma} <i>ab</i> -Ebene	342(1)	<i>343(1)</i>	345(1)	+1 %
(Bi—Bi) _{trigonales Prisma} <i>ab</i> -Ebene	319(2)	<i>319(2)</i>	319,6(2)	±0 %
Bi—Bi \perp <i>ab</i> -Ebene	335(2)	<i>335(2)</i>	332(4)	-1 %
Bi—Pt	288(2)	<i>288(2)</i>	288,0(4)	±0 %
Bi—I _{Iodidobismutatschicht}	313(18)	<i>317(19)</i>	-	-
Bi···I _{hexagonales Prisma}	381(5)	<i>382(5)</i>	383(1)	+0,5 %
Bi···I _{Iodidschicht}	361(7)	<i>361(7)</i>	365(8)	+1 %
Bi···I _{Iodidobismutatschicht}	381(4)	<i>382(3)</i>	-	-
I _{hexagonales Prisma} ···I _{Iodidschicht}	421(1)	<i>420,8**</i>	413**	-2 %
I _{hexagonales Prisma} ···I _{Iodidobismutatschicht}	424(5)	<i>426(7)</i>	-	-
Spezielle geometrische Angaben				
Inkrement <i>h</i> eines <i>A</i> – <i>B</i> – <i>A'</i> -Stapels	880 pm		875 pm (= 1/2 <i>c</i>)	-0,6 %
Translation der <i>A</i> – <i>B</i> – <i>A'</i> -Stapel senkrecht zur <i>ab</i> -Ebene	[1/2 1/2 1] (2148 pm)		[001] (1750 pm)	-18,5 %

* Für mehrere Abstände sind der Mittelwert und die Standardabweichung der Mittelung angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte wurde vernachlässigt. Die detaillierte Liste der ausgewählten, interatomaren Abstände ist in Anhang A4.21 zusammengestellt.

** Es ist nur ein Abstand in der Kristallstruktur zu berücksichtigen.

Die thermische Analyse von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ mittels DSC zeigte in der ersten Aufheizung einen irreversiblen exothermen Effekt bei $\vartheta_{\text{onset}} = 193\text{ °C}$ (**H1**; 5 K/min; Abbildung 4.11, Tabelle 4.4), also in einem Temperaturbereich, in dem auch die exothermen Zersetzungen von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ ($\vartheta_{\text{onset}} = 145\text{ °C}$ bis 225 °C) beobachtet werden. Mittels PXRD wurde dem Signal die Zersetzung von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ zu Bi, $\text{Bi}_2\text{Pt}(cP12)$ und BiI_3 zugeordnet (Anhang A3.14), was die Metastabilität von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ bestätigt. Im weiteren Verlauf der Aufheizung traten dementsprechend die endothermen Signale für das Schmelzen von Bismut (**H2**) bzw. die Phasenumwandlung von $\text{Bi}_2\text{Pt}(cP12)$ zu $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ (**H3**) auf. An Letzteres schloss sich ein weiteres endothermes Signal **H4** an, das auf

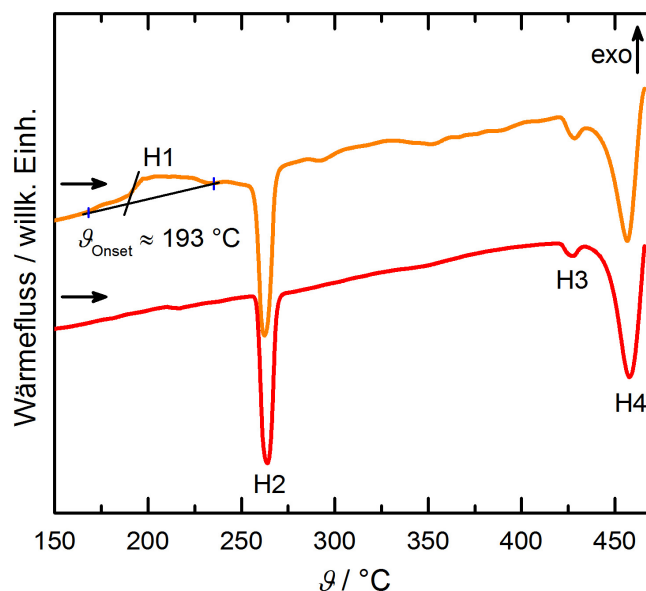


Abbildung 4.11: Thermische Analyse (DSC; 5 K/min) einer $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Probe, die durch die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ bei 45 °C synthetisiert wurde. Die orangefarbene Linie repräsentiert die erste Aufheizung und die rote Linie die zweite Aufheizung derselben Probe nach der Abkühlung bis Raumtemperatur.

Tabelle 4.4: DSC-Signale der ersten bzw. zweiten Aufheizung einer $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Probe (synthetisiert bei 45 °C) mit 5 K/min von RT bis auf 500 °C .

Signal*	$\vartheta_{\text{Onset}} / \text{°C}$	Zuordnung**
H1	193(5)	Zersetzung von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ zu Bi, $\text{Bi}_2\text{Pt}(cP12)$ und etwas BiI_3
H2	260(5)	Schmelzen von Bismut (eutektische Mischung von Bi-Pt)
H3	423(5)	Phasenumwandlung $\text{Bi}_2\text{Pt}(cP12) \rightarrow \text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$
H4	-	peritektische Zersetzung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$

*siehe Abbildung 4.11; **siehe Anhang A3.14.

Anteile von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ hindeutet. Diese sind auf Reste des Eduktes der topochemischen Reaktion oder auf die Rekristallisation im Phasengemisch nach der Zersetzung von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ zurückzuführen.

4.2.3 Modell der lokalen Neuordnung der $\infty^2[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze

Die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ zu $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ beinhaltet offensichtlich die Deinterkalation von einem Bi^{3+} -Kation und zwei Iodidionen pro Formeleinheit $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Der Vergleich der Kristallstrukturen legt nahe, dass diese Atome aus den Iodidbismutatschichten des $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ ausgebaut werden. Die Bildung von Iodidschichten in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ anstelle der Iodidbismutatschichten bewirkt eine lokale Neuordnung der benachbarten intermetallischen Schichten (Abbildung 4.12).

Als Folge dieser Neuankordnungen und dem beobachteten unabhängigen Wachstum einer Vielzahl an $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domänen entstehen Antiphasengrenzen im Kristall. Diese zeichnen sich bei der Strukturverfeinerung als Maxima der Restelektronendichte innerhalb der intermetallischen Schichten ab, welche eine zweite Lage der

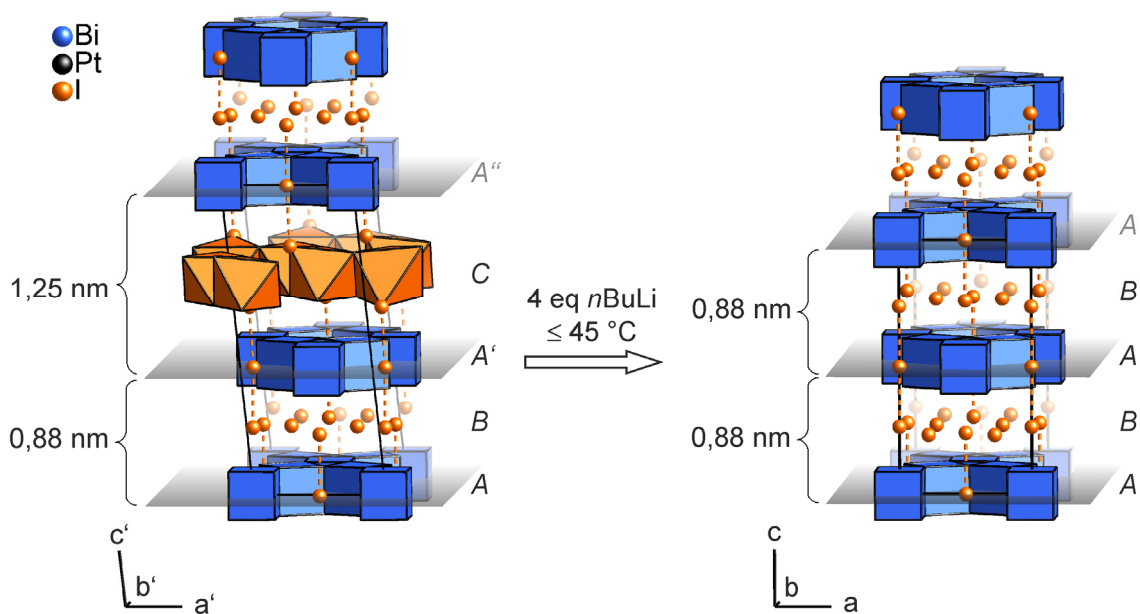


Abbildung 4.12: Strukturbeziehungen zwischen $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ (links) und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ (rechts). Die Iodidobismutatschichten (C) werden in Iodidschichten (B) umgewandelt. Um die strukturelle Verwandtschaft zu verdeutlichen, wurde eine Unterzelle von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ eingezeichnet (a' , b' , c'), wobei die Ordnung der ${}^1[\text{BiI}_4]$ -Stränge nicht beachtet wird. Diese Unterzelle wurde aus der Einheitszelle der geordneten Kristallstruktur durch die kristallographische Transformation $\{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\}$ und eine Ursprungsverschiebung zu Pt3 in (0,52142; 0,30664; 0,79549) generiert.

intermetallischen Schichten beschreiben, die relativ zu der ersten um $a/2$ verschoben sind (Abbildung 4.13, links, mit grün markiert).

Unter Berücksichtigung dieser Restelektronendichtemaxima lässt sich ein Stapelmodell der Antiphasengrenzen konstruieren (Abbildung 4.13, rechts). Da $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ eine dichte Kristallstruktur aufweist, wurden bei der Verfeinerung die (vollen) Besetzungen auf beide Lagen korrelierter Atome aufgeteilt (Anhang A4.20). Die entlang $[001]$ elongierten Auslenkungsparameter der Atome der honigwabenförmigen Netze und die scheinbar geringe Höhe der intermetallischen Schichten der Nebenlage im Vergleich zur Hauptlage deuten auf einen vergrößerten Schichtabstand an den Antiphasengrenzen hin (Abbildung 4.13, rechts).

Die hexagonal-prismatischen Lücken der intermetallischen Schichten liegen an einer Antiphasengrenze direkt übereinander, sodass ein kurzer Kanal entsteht. In diesen Kanälen verbleiben trotz der eingeführten Haupt- und Nebenlage der intermetallischen Schichten Maxima in der Restelektronendichte zurück. Möglicherweise sind diese Artefakte eine Folge unterschiedlicher lokaler Ordnungsvarianten der Iodidionen in der Iodidschicht. Diese können in dem vorgestellten Modell zwei mögliche Positionen an der

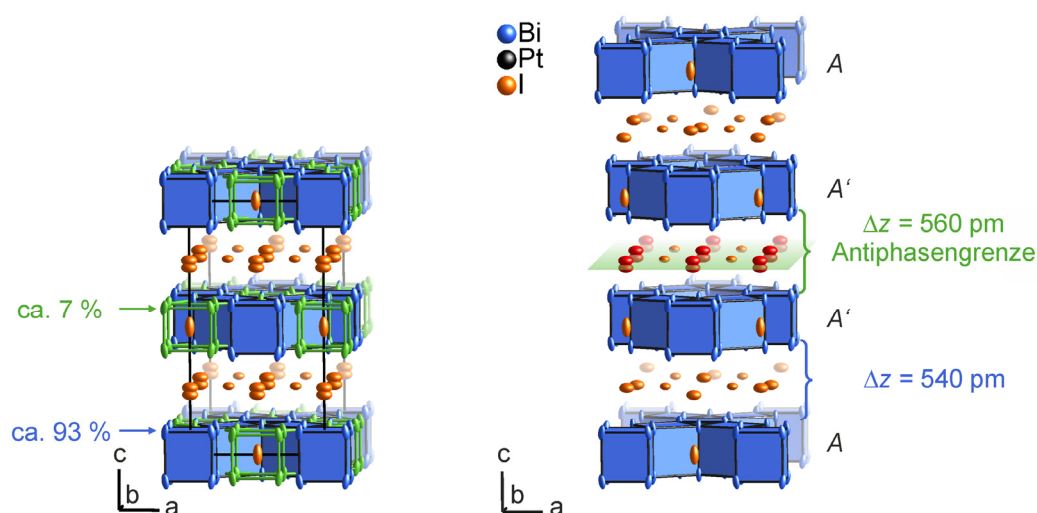


Abbildung 4.13: Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ auf der Grundlage eines $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Kristalls nach der topochemischen Transformation bei 45°C mit 67 eq $n\text{BuLi}$ innerhalb von zwei Tagen. Die Hauptlage der intermetallischen Schichten (blaue Würfel) werden von Maxima in der Restelektronendichte überlagert (links, in grün dargestellt). Diese beschreiben weitere honigwabenförmiges Netze, das relativ zur Hauptlage um $a/2$ verschoben sind. Es ergibt sich ein Stapelmodell (rechts), das Antiphasengrenzen (grün markiert) im Kristall entspricht. Iodidionen mit variablen Positionen sind rot markiert. Die Ellipsoide entsprechen 85 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Antiphasengrenze einnehmen (Abbildung 4.13, rot markiert).

Um ein Modell für die lokale Neuordnung aneinandergrenzender A - B - A' -Stapel zu bestimmen, wurden die Kristallstrukturen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ miteinander verglichen. Im Zuge der Transformation einer Iodidobismutatschicht in eine Iodidschicht entspricht die kürzeste Verschiebung der Differenz des Gittervektoren $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]$ ($= c'$) von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $[001]$ von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ (Abbildung 4.14, markiert als Verschiebungsvektor 1). Die Länge des Verschiebungsvektors beträgt 450 pm und seine Komponente parallel zu den intermetallischen Schichten nur ca. 260 pm ($a'/4$; $-b'/12$).

Da die Kumulation eines einzelnen Verschiebungsektors zu erheblichen elastischen Spannungen führen würde, müssen weitere Verschiebungsvektoren existieren und miteinander alternieren. Aufgrund der hohen Eigensymmetrie der honigwabeförmigen Netze (A , A') (Schichtgruppe $p6/mmm$; Abbildung 4.5) erscheinen unterschiedliche Verschiebungsrichtungen realistisch. Bemerkenswerterweise führt einer der Verschiebungsvektoren (Abbildung 4.14, markiert als Verschiebungsvektor 2) gerade zur Ausbildung einer Antiphasengrenze.

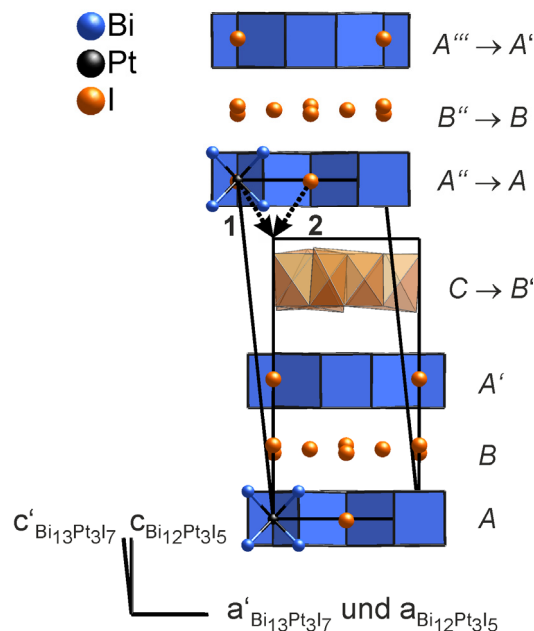
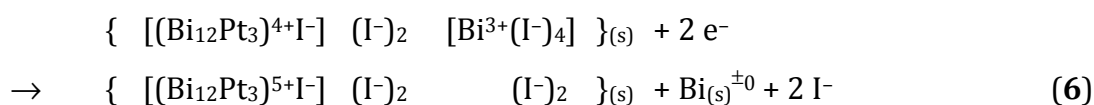


Abbildung 4.14: Überlagerung der triklinen Struktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit der kleineren orthorhombischen Einheitszelle von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. Zwei mögliche lokale Verschiebungsvektoren mit unterschiedlicher Orientierung sind eingezeichnet (gepunktete Linie). Verschiebungsvektor 1: A - B - A' - B' von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ wird gebildet. Verschiebungsvektor 2 führt zu einer Antiphasengrenze (Ursprungsverschiebung um $a/2$) in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. Die Blickrichtung ist entlang $[\frac{3}{2} \frac{1}{2} 0]$ ($= b'$) in Bezug auf die geordnete Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und entlang b bezüglich $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$.

4.2.4 Vergleich der Ladungen der $\frac{2}{3}[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze und der elektronischen Strukturen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$

Die ablaufende topochemische Transformation beinhaltet eine eindrucksvolle Redoxreaktion. Bei Betrachtung der Standardoxidationszustände des anionischen Strukturteils muss jeder $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfel eine positive Ladung von $+4/3$ in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$, aber $+5/3$ in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ tragen. Dementsprechend verläuft konzertiert zur externen Reduktion eine interne Oxidation ab, wie mit Gleichung (6) beschrieben wird:



Dieser Elektronentransfer zeigt sich auch im Vergleich der elektronischen Bandstrukturen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ sehr deutlich. Die DOS beider Verbindungen ähneln sich nahe dem Fermi-Niveau, da diese Zustände hauptsächlich durch die intermetallischen Schichten bestimmt sind, die beim Übergang von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ zu $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ strukturell unverändert erhalten bleiben. Bei der Ausrichtung beider DOS-Kurven aneinander ergibt sich ein Unterschied in der Lage beider Fermi-Niveaus. Es scheint für $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ im Vergleich zu $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ um $-0,16$ eV verschoben zu sein (Abbildung 4.15). Die Integration der DOS von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ über diesen Energiebereich ergibt ein Elektron pro Formeleinheit und bestätigt somit die Oxidation der intermetallischen Schichten im Zuge der Pseudomorphose.

Die geänderte Elektronenzahl führt zu einer geringfügig geänderten Bindungssituation in der intermetallischen Schicht. Die $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfel sind in beiden Verbindungen zu Quadern mit einheitlichen Bi–Pt-Bindungslängen von 288 pm verzerrt (Tabelle 4.3). Bei dem Übergang von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ zu $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ ändern sich die Bi–Bi-Abstände um wenige Pikometer, in der Weise dass die intermetallische Schicht etwas flacher und dementsprechend aufgeweitet wird.

In den elektronischen Bandstrukturen werden desweiteren die unterschiedlichen Schichtabfolgen beider Verbindungen deutlich. Die Wechselwirkungen zwischen benachbarten intermetallischen Schichten sind über die Iodidschichten hinweg stark, hingegen über die Iodidobismutatschichten hinweg sehr schwach.

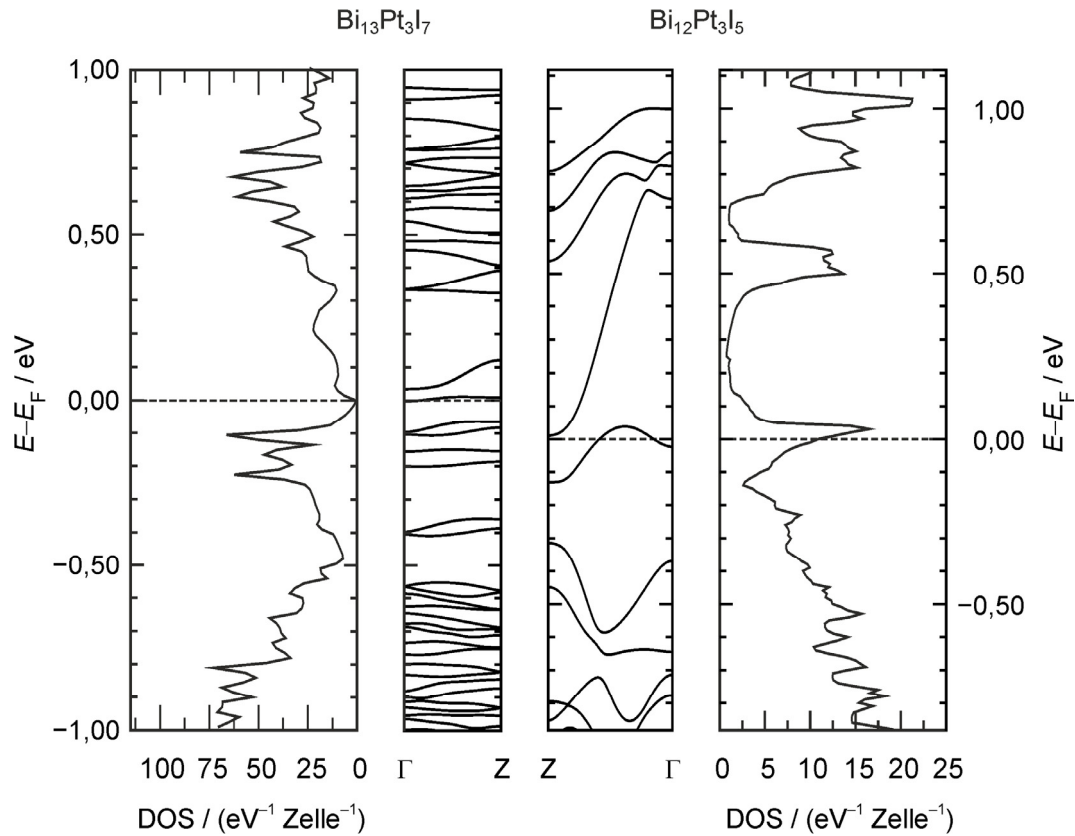


Abbildung 4.15: Zustandsdichten und elektronische Bandstrukturen entlang der Γ -Z-Richtungen, also senkrecht zu den Schichten, für $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ (links) und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ (rechts).

In $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ liegen demnach flache Bänder und eine kleine Bandlücke von ca. 60 meV entlang der Γ -Z-Richtung vor, welche die Stapelrichtung widerspiegelt. In der Γ -Z-Richtung der Bandstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ ist die Banddispersion erheblich stärker ausgeprägt, und ein Band kreuzt das Fermi-Niveau (Abbildung 4.15). Obwohl die intermetallischen Fragmente in beiden Strukturen nahezu identisch aufgebaut sind, ergeben sich aus den unterschiedlichen Schichtkombinationen verschieden elektronische Eigenschaften. Da nur die Iodidobismutatschichten die intermetallischen Schichten voneinander elektronisch isolieren, ist $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ ein zweidimensionales Metall, wohingegen $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ in allen Richtungen metallisch ist.

4.3 Niedertemperatursynthese von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ durch Zersetzung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$

4.3.1 Die kalte Kristallisation von metastabilem $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$

Über die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ bei Reaktionstemperaturen bis zu 45 °C hinausgehend findet bei noch höheren Reaktionstemperaturen (45 °C bis 70 °C) eine andere Reaktion statt. Die reduktive Zersetzung der Subhalogenide schreitet weiter fort, wobei die binäre Hochtemperaturphase $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ ^[151 - 153] und elementares Bismut gebildet werden (Anhang A3.13). Die vollständige Deiodierung der Kristalle während der Präparation (siehe Kapitel 2.3.6) wurde mittels EDX bestätigt (Anhang A1.2 und A1.3). Der kontinuierliche Masseverlust der Kristalle des Ausgangsmaterials führt erwartungsgemäß zur drastischen, morphologischen Schädigung, jedoch nicht zur vollständigen Zerstörung (Abbildung 4.16 und Abbildung 4.6 im Kapitel 4.2.1). Das in chemischen Analysen (Anhang A2.1) und aus EDX-Spektren (Anhang A1.2 und A1.3) ermittelte Stoffmengenverhältnis von Bismut und Platin entspricht weiterhin dem Ausgangsmaterial, so dass die Produktkristalle als Komposite von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ und Bismut betrachtet werden können. Letzteres wird von Sauerstoff an Luft sehr schnell oxidiert, was auf sehr kleine Bismut-Partikel schließen lässt.

Unter Berücksichtigung der typischen weiteren Nebenprodukte lässt sich die ablaufende Reaktion formal mit der folgenden Reaktionsgleichung (7) beschreiben:

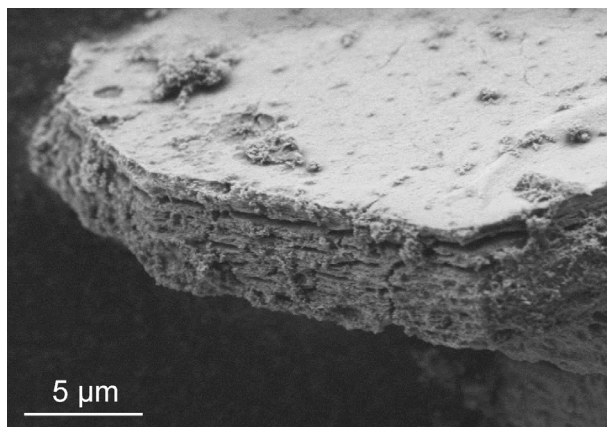
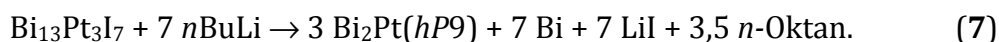


Abbildung 4.16: REM-Abbildung der typischen Morphologie eines Kristalls von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ nach der reduktiven Behandlung mit 67 eq nBuLi bei 70 °C für zwei Tage.

Bruchstücke der Produktkristalle (kompakte Lamellen) konnten abgelöst und daraus ein überraschend gut kristallisierter $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ -Einkristall selektiert werden. Dieser wies im Beugungsbild keine Reflexe einer Nebenphase auf.

4.3.2 Neubestimmung der Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ und Analyse der chemischen Bindungen

Die bismutreiche Verbindung Bi_2Pt bildet zusammen mit dem equimolaren BiPt und dem platinreichen Bi_2Pt_3 die drei Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung im binären Phasendiagramm von Bismut und Platin.^[150] Bi_2Pt weist dabei als einzige der drei genannten Phasen enantiotrope Phasenumwandlungen auf. Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation ist $\text{Bi}_2\text{Pt}(oP24)$, das auch als $\alpha\text{-Bi}_2\text{Pt}$ bezeichnet wird.^[154] Es wandelt sich etwas über $269\text{ }^\circ\text{C}$, also der eutektischen Temperatur von Bismut und $\text{Bi}_2\text{Pt}(oP24)$, in $\text{Bi}_2\text{Pt}(cP12)$ (oder $\beta\text{-Bi}_2\text{Pt}$) um,^[153] das im Pyrit-Strukturtyp kristallisiert (kubisch, $Pa\bar{3}$, Nr. 205).^[155] In einer weiteren enantiotropen Phasenumwandlung bei $420\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich daraus $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ (oder $\gamma\text{-Bi}_2\text{Pt}$).^[151] Auf der Grundlage von pulverröntgendiffraktometrischen Experimenten war vermutet worden, dass $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 143) mit $a = 657\text{ pm}$ und $c = 616\text{ pm}$ kristallisiert.^[152] Es war zudem angenommen worden, dass eine weitere polymorphe Verbindung im Temperaturbereich zwischen $640\text{ }^\circ\text{C}$ und dem peritektischen Zersetzungspunkt bei $660\text{ }^\circ\text{C}$ existiert.^[151, 156]

Die Synthese von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ gelingt auf klassischem Weg durch dessen Kristallisation aus einer stöchiometrischen Schmelze der Elemente und anschließender Temperung bei $620\text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Tage oder bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ für drei Tage.^[153] Im Fall der Niedertemperaturzersetzung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wird $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ hingegen direkt im metastabilen Zustand durch eine kalte Kristallisation gebildet, was einen neuen Zugang zu dieser Phase darstellt. Die bevorzugte Bildung der metastabilen Phase gegenüber dem thermodynamisch stabilen $\text{Bi}_2\text{Pt}(oP24)$ entspricht den Erwartungen nach der Ostwaldschen Stufenregel^[157, 158].

Anhand des kleinen Kristallfragments, das in der Niedertemperatursynthese erhalten wurde, konnte die Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ mittels Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall ermittelt werden (Anhang A4.22, A4.23 sowie A4.24). $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ kristallisiert in der azentrischen trigonalen Raumgruppe $P31m$ (Nr. 157) mit

$a = 657,30(7)$ pm und $c = 616,65(7)$ pm. Die binäre Verbindung weist keine offensichtliche strukturelle Ähnlichkeit zu den Bismutsubhalogeniden auf (Abbildung 4.17). Die Kristallstruktur besteht aus ${}^2[\text{PtBi}_2]$ -Schichten, die dem 1H-Polytyp des Cadmium(II)iodids (Raumgruppe $P\bar{3}m1$, Pearsonsymbol $hP3$) gleichen. Jedoch tritt eine Verzerrung der platinzentrierten $[\text{PtBi}_{6/3}]$ -Oktaeder auf, die zu einer dreifach größeren Einheitszelle führt, welche drei symmetrieunabhängige Bismutatome enthält (Tabelle 4.5). Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung nach *Bärnighausen* ist in Abbildung 4.18 dargestellt.^[159]

Da die Bi1-Atome aus den ${}^2[\text{PtBi}_2]$ -Schichten herausragen, sind diese auf einer Seite gewellt, woraus die Polarität der Struktur entlang der Stapelrichtung [001] resultiert (Abbildung 4.17, rechts). Der Bi1...Bi3 Zwischenschichtabstand beträgt 347,55(9) pm (Tabelle 4.6), was etwas kürzer als der Bi...Bi Zwischenschichtabstand in elementarem, rhomboedrischem Bismut (352,9 pm) ist.^[125] Anscheinend erfolgt die Verknüpfung

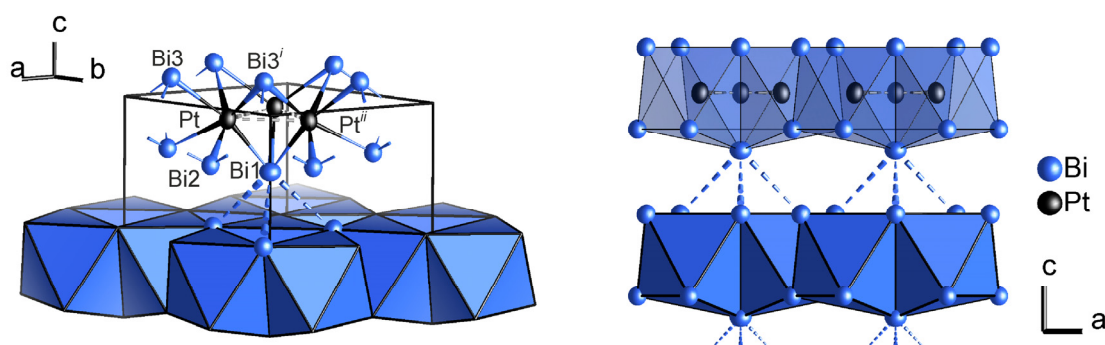


Abbildung 4.17: Ausschnitte aus der Neubestimmten Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$. Links: Konnektivität der Atome; rechts: Stapelung der einseitig gewellten ${}^2[\text{PtBi}_2]$ -Schichten. Die gestrichelten Linien zeigen kurze Bi-Bi-Abstände zwischen benachbarten ${}^2[\text{PtBi}_2]$ -Schichten und kurze Pt-Pt-Abstände. Die Ellipsoide repräsentieren 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Tabelle 4.5: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Atome in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors der anisotropen Auslenkung sind in Anhang A4.23 angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Pt	3c	0,26300(8)	0	0,00000(9)	105(1)
Bi1	1a	0	0	-0,3451(2)	132(2)
Bi2	2b	2/3	1/3	-0,2157(1)	107(1)
Bi3	3c	0,61124(9)	0	0,27284(9)	112(1)

Tabelle 4.6: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) und Winkel (/ °) in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$.
Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind: *i*: $1-x+y, 1-x, z$; *ii*: $-y, x-y, z$.

Atome		
Pt–Bi1	$3 \times$	274,2(1)
Pt–Bi2	$3 \times$	279,22(6)
Pt–Bi3		284,08(8)
Pt–Bi3 ^{<i>i</i>}	$2 \times$	281,63(7)
Bi1...Bi3 (Zwischenschichtabstand)		347,55(9)
Pt...Pt (der Dreiecke)		299,4(1)
Pt...Pt (zwischen Dreiecken)		425,22(8)
Pt–Bi1–Pt ^{<i>ii</i>}		66,19(3)
Pt–Bi2–Pt ^{<i>i</i>}		99,18(2)
Pt–Bi3 ^{<i>i</i>} –Pt ^{<i>i</i>}		64,22(3)
Pt–Bi3 ^{<i>i</i>} –Pt ^{<i>ii</i>}		97,47(3)

benachbarter $\infty[\text{PtBi}_2]$ -Schichten bevorzugt über diese Bismutatome. Die drei Platinatome, die an das Bi1-Atom binden, bilden ein Dreieck, dessen Kanten von Bi3-Atomen μ -verbrückt werden. Diese Platindreiecke weisen Pt–Pt-Abstände von 299,4(1) pm auf, wohingegen die Platinabstände zwischen ihnen mit 425,22(8) pm deutlich größer sind. Die Pt–Pt-Abstände in elementarem Platin (277,4 pm^[160]) und jene in den Pt-Dreiecken von $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n = 2-6$) Chinis Clustern (ca. 266 pm^[161]) sind im Vergleich dazu noch wesentlich kürzer, sodass nur schwache Pt–Pt-Wechselwirkungen in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ zu erwarten sind.

Eine einfache Valenzelektronenbilanz unter der Annahme, dass die Bismutatome Dreielektronendonoren sind, ergibt jedoch ein anderes Bild. Da Platin damit eine Elektronenkonfiguration von nur 16 Elektronen aufweist, kann die Ausbildung kovalenter Pt–Pt-Bindungen in den Pt-Dreiecken als eine Möglichkeit für die Platinatome betrachtet werden, die stabile Konfiguration mit 18 Elektronen zu erreichen.

Das Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzept von *Brese* and *O’Keeffe*^[163] kann unter Berücksichtigung der kürzesten bekannten Pt–Pt-Bindungslänge von ca. 248 pm für $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ Anwendung finden. Obwohl diese Bindungslänge in Sulfaten,

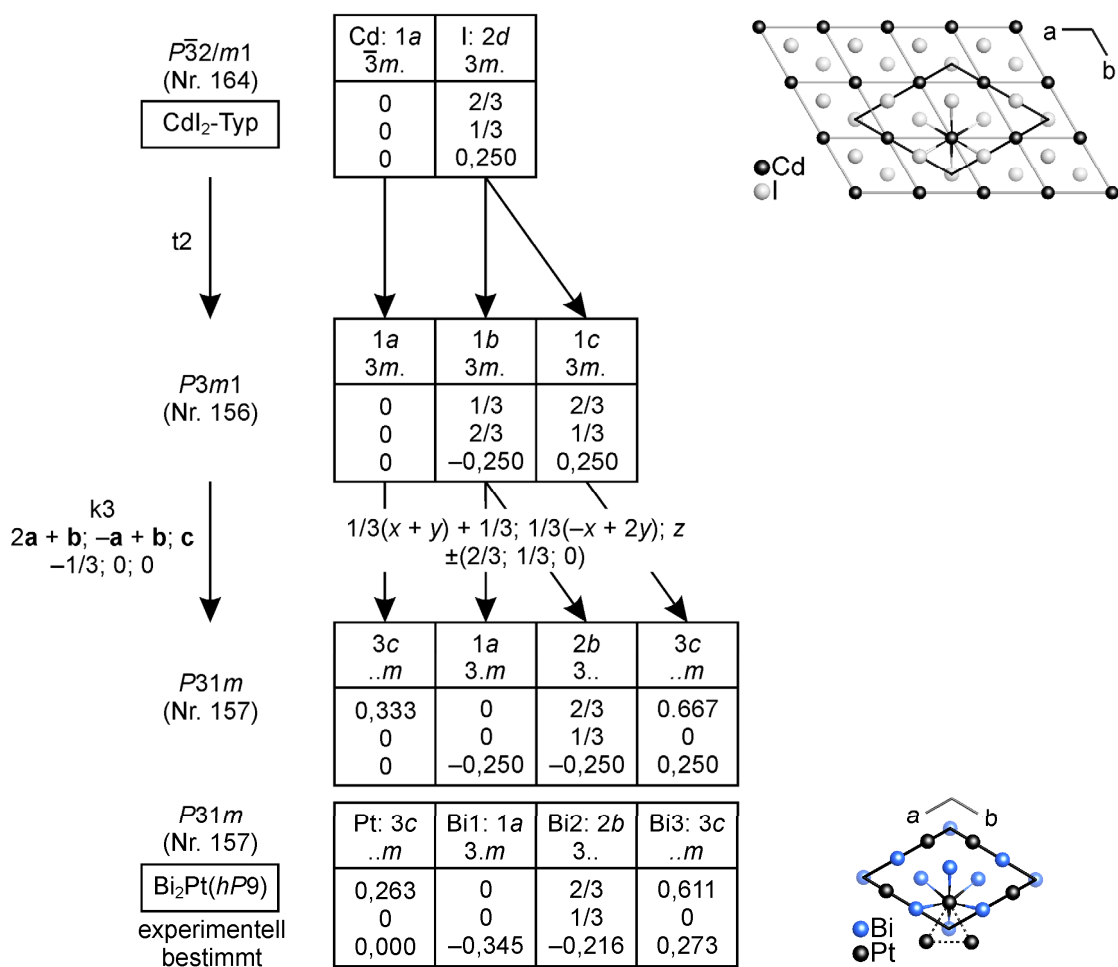


Abbildung 4.18: Gruppe-Untergruppe-Beziehung^[159] zwischen dem CdI₂-Typ^[162] und der Kristallstruktur von Bi₂Pt(*hP9*). In der Abbildung des CdI₂-Typs (oben, rechts) ist die Position der transformierten Zelle im Gitter gekennzeichnet. Die Kristallstruktur von Bi₂Pt(*hP9*) ist in der zweiten Abbildung (unten, rechts) dargestellt.

Hydrosulfaten und Hydrogenphosphaten von Pt(III) auftreten, in denen die Pt–Pt-Bindungen durch Liganden verbrückt sind, können sie als Einfachbindungen interpretiert werden und sollen im Folgenden für den Bindungswertparameter $R_{\text{Pt-Pt}}$ verwendet werden.^[164–166] Aus der Pt–Pt-Bindungslänge elementaren Platins von 277,4 pm errechnet sich damit eine Bindungswert von 0,45 und aus dem Pt–Pt-Abstand der Pt-Dreiecke in Bi₂Pt(*hP9*) 0,25.

Eine genauere Betrachtung der Bindungssituation in Bi₂Pt(*hP9*) ermöglicht die topologische Analyse der berechneten Elektronendichte (QTAIM^[117, 167]). Hierzu erfolgt zuerst eine raumfüllende Aufteilung der Struktur in Atom-Basins (Abbildung 4.19), die sich anhand der Attraktoren des Vektorfeldes von Elektronendichtegradienten bestimmen. Die Positionen der Attraktoren fallen dabei mit den Positionen der

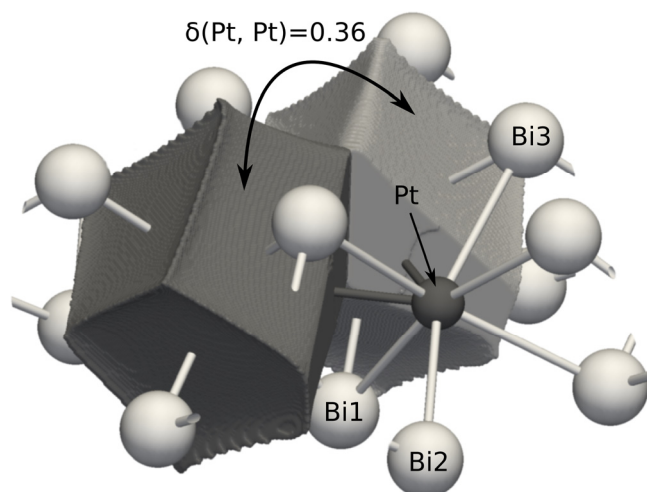


Abbildung 4.19: QTAIM Basins für zwei Pt-Atome eines Platindreiecks. Der Delokalisierungsindex zwischen den Basins beträgt 0,36.

korrespondierenden Bismut- bzw. Platinatome zusammen. Die Integration der Elektronendichte innerhalb der Basins ergibt die effektive Atomladungen $-0,81$ für Pt, $+0,39$ für Bi1, $+0,48$ für Bi2 sowie $+0,37$ für Bi3. Der Ladungsübertrag vom Haupt- auf das Nebengruppenelement lässt sich auch anhand der größeren Elektronegativität von Platin gegenüber Bismut erwarten und ist typisch für derartige intermetallische Verbindungen.

Die Integration des sogenannten Austauschkorrelationsanteils der Paardichte über zwei Atom-Basins A und B liefert den Delokalisierungsindex $\delta(A, B)$, der den Anteil des Elektronenpaaraustausches für die betrachteten Atome angibt.^[167, 168] Für unpolare Bindungen errechnen sich auf diese Weise Werte, die ungefähr der formalen Bindungsordnung entsprechen. Die $\delta(\text{Bi}, \text{Pt})$ -Werte betragen für kurze Bi–Pt-Abstände in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ 0,6 bis 0,7, was einen stark kovalenten Bindungsanteil widerspiegelt. Der DI-Wert der kurzen Pt–Pt-Abstände (299,4 pm) errechnet sich zu 0,36 und ist somit nur wenig kleiner als in elementarem Platin (fcc; 277,4 pm; $\delta(\text{Pt}, \text{Pt}) = 0,41$). Daraus lassen sich relativ starke Metall–Metall-Bindungen zwischen den Pt-Atomen innerhalb der Pt-Dreiecke von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ ableiten.

Die Summe der DI-Werte eines jeden Atoms in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ mit allen benachbarten Atomen ist deutlich geringer als der doppelte Wert der Fluktuation der formalen QTAIM-Ladungen.^[167, 169, 170] Offenbar begrenzen sich die Bindungen in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ nicht nur auf die nächsten Nachbaratome, sondern liegen teilweise delokalisiert vor.

5 Topochemische Austauschreaktion im dreidimensionalen intermetallischen Netzwerk von Bismutsubhalogeniden

Ionenaustausch ist ein bekanntes und viel genutztes Phänomen, das grundsätzlich Materialien mit großen spezifischen Oberflächen wie Harze, Zeolithe oder Schichtsilikate voraussetzt. Kompakte kristalline Strukturen intermetallischer Verbindungen scheinen hierfür per se ungeeignet, da die nötigen Diffusionswege für einen effizienten Massetransport fehlen. Umso überraschender ist die Beobachtung des vollständigen Anionenaustauschs in dem intermetallischen Netzwerk der dichten Struktur des Bismutsubhalogenids $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$, der dieses in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ ($= \text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ ^[171]) überführt.

5.1 $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ als Feststoffprekursor

$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ weist den geringsten Halogenanteil der bis dato bekannten Bismutsubhalogenide auf.^[91] Es enthält ein intermetallisches $\infty^3[\text{RhBi}_4]$ -Netzwerk, dass sich aus kantenverknüpften $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln und -Antiprismen konstituiert (Abbildung 5.1).

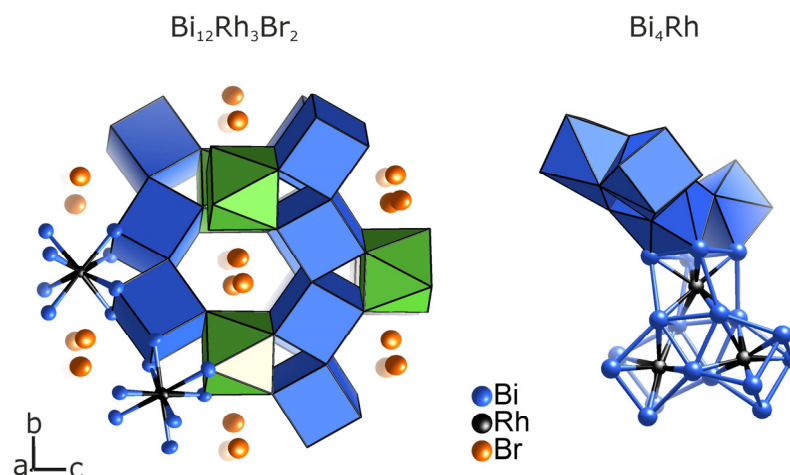


Abbildung 5.1: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91] und Bi_4Rh ^[149]. In $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ (links) verlaufen Stränge aus kantenverknüpften $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln entlang $[110]$ und $[\bar{1}10]$ (blau dargestellt), die über $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen (grün markiert) zu einem $\infty^3[\text{RhBi}_4]$ -Netzwerk verknüpft sind. Die Bromidionen sind in den resultierenden Kanälen eingeschlossen. Die $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Koordinationspolyeder ähneln denen im binären Bi_4Rh (rechts). Dieses enthält jedoch ausschließlich $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Prismen mit geringem Torsionswinkel, die zwei interpenetrierende Netzwerke durch Kantenverknüpfung aufbauen.

Obwohl die Bromidionen in Kanälen des intermetallischen Netzwerks eingeschlossen sind, werfen die zuvor beschriebenen, topochemischen Reaktionen an Bismutsubhalogeniden mit ein- bzw. zweidimensionalen intermetallischen Teilstrukturen die Frage auf, ob auch in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ derartige Reaktionen durch die milde reduktive Behandlung initiiert werden können.

5.1.1 Synthese von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ durch Festkörperreaktion

Pulver von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ sind entsprechend der literaturbekannten Synthese aus einer Mischung von vorreagierten Niobbromiden mit elementarem Bismut und Rhodium nach Aufschmelzen bei bis zu 1000 °C zugänglich.^[91] Um den Zugang zum Subbromid zu erleichtern, wurde analog zu der Optimierung der Synthese von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ eine neue Syntheseroute entwickelt, bei der Bi_4Rh anstelle von elementarem Rhodium eingesetzt wurde. Die auftretenden Reaktionen wurden mittels DSC (Abbildung 5.2) und in Referenzexperimenten mittels PXRD (Anhang A3.15) verfolgt.

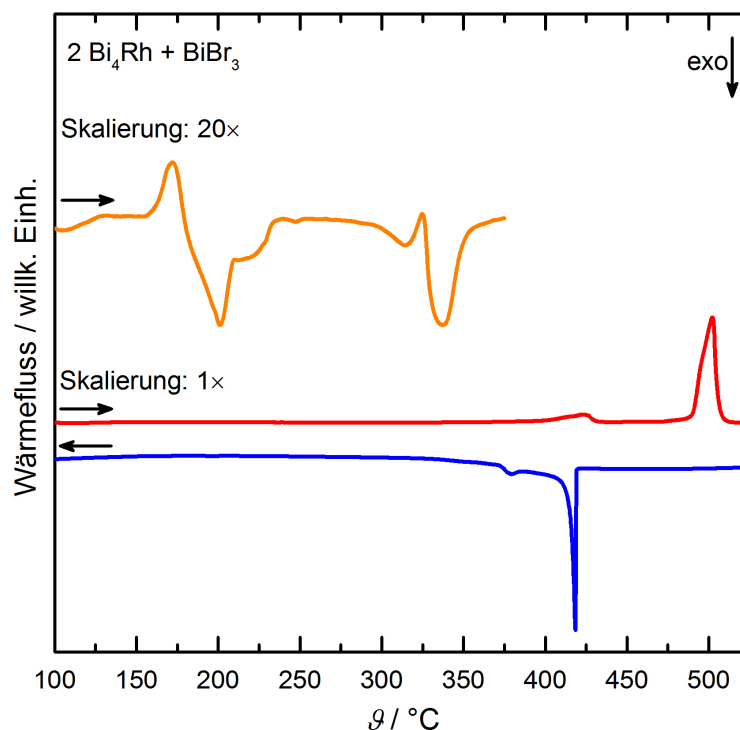


Abbildung 5.2: Thermogramme (DSC) einer Pulvermischung von Bi_4Rh und BiBr_3 (Stoffmengenverhältnis 2:1). Die erste Aufheizung (orangefarbene Linie) der Mischung wurde bei 400 °C abgebrochen und eine zweite DSC-Messung bis 550 °C an derselben Probe nach der Abkühlung auf Raumtemperatur durchgeführt (Aufheizung: rote Linie; Abkühlung: blaue Linie).

Bei der Aufheizung einer Mischung von Bi_4Rh und BiBr_3 im Stoffmengenverhältnis 2:1 (Überschuss von Bismut und Brom in Relation zu $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$) bildet sich aus $\text{BiBr}_3(mP16)$ ($\alpha\text{-BiBr}_3$; Raumtemperaturphase) in einem endothermen, enantiotropen Phasenübergang bei $162(5)^\circ\text{C}$ (Literatur: $165^\circ\text{C}^{[172]}$) $\text{BiBr}_3(mS16)$ ($\beta\text{-BiBr}_3$; Hochtemperaturphase). Dieses reagiert anschließend exotherm im Temperaturbereich $180^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 240^\circ\text{C}$ mit Bi_4Rh zu $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ und etwas Bi_7RhBr_8 ^[76]. Im Temperaturbereich $290^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 360^\circ\text{C}$ treten sich überlappende exo- und endotherme Signale auf. Es wird etwas $\text{Bi}_{11,28}\text{RhBr}_{11,28}$ ^[72] gebildet und das intermediär vorhandene Bi_7RhBr_8 wieder aufgebraucht.

$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ zersetzt sich peritektisch bei $488(5)^\circ\text{C}$. Unter langsamer Abkühlung (-2 K/min) kristallisiert bei $420(10)^\circ\text{C}$ $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{Br}_3$ ^[78] anstelle von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ aus der Schmelze. Somit lässt sich $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ aus einer Mischung von Bi_4Rh und BiBr_3 im Temperaturbereich zwischen 180°C bis 488°C darstellen, wobei die Phasenreinheit durch das Stoffmengenverhältnis der Ausgangsmischung und nachfolgende Reinigungsschritte weiter optimiert werden müssen.

5.1.2 **Reaktivität von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ gegenüber dem Reduktionsmittel *n*-Butyllithium**

Für erste Versuche, die Bromidionen aus dem dreidimensionalen intermetallischen Netzwerk von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ zu deinterkalieren, wurden mittels der Festkörperreaktion von Bi_4Rh und BiBr_3 bei 450°C synthetisierte Pulverproben verwendet (Anhang A3.16). Die durchgeführte Präparation von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ und dessen reduktive Behandlung sind im experimentellen Teil beschrieben (Kapitel 2.2.3 und Kapitel 2.3.7).

Die Reaktionen lieferten Pulver einer anderen Verbindung, die sich aufgrund schlechter Kristallinität nicht röntgendiffraktometrisch charakterisieren ließ (Abbildung 5.3). Es ist anzunehmen, dass zwar eine Deinterkalation erfolgte, die Bromidionengefüllten Kanäle entlang der a -Achse (Abbildung 5.1) aber unzureichenden Platz für die Diffusion bieten, sodass es zu einer teilweisen Zersetzung oder unvollständigen Reaktion kam.

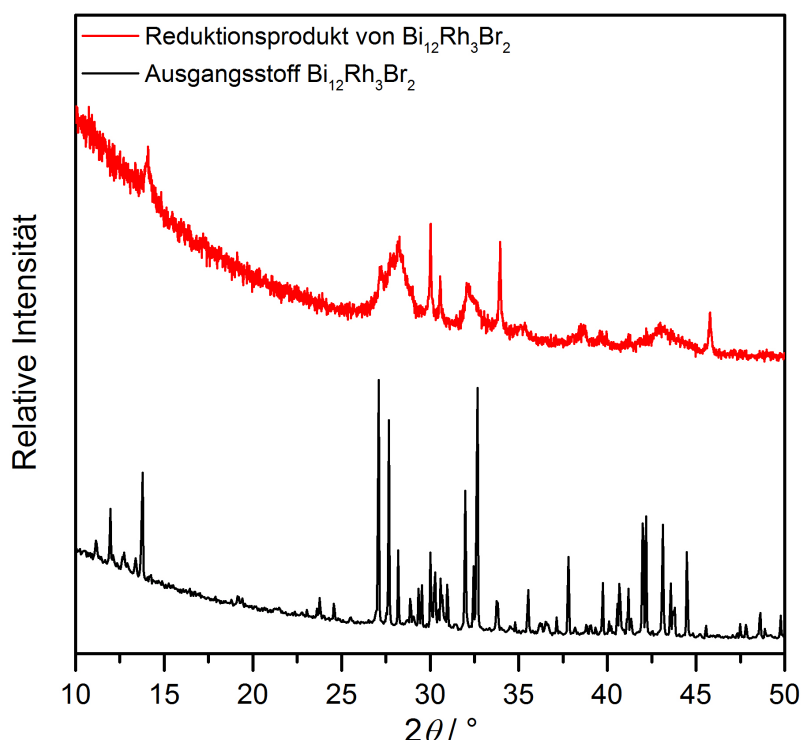


Abbildung 5.3: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) des Produktes der Reduktion von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ im Vergleich zum verwendeten Ausgangsstoff. Die weiteren Betrachtungen zeigen, dass sich das Reflexmuster des Reduktionsproduktes der metastabilen Phase $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ zuordnet.

5.2 Darstellung und topochemische Reaktion des neuen Subchlorids $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$

5.2.1 Synthese von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ auf Basis thermischer Analysen

Ein bis dato noch unbekanntes isostrukturelles Subchlorid sollte Kanäle mit gleichem Durchmesser, jedoch kleinere und somit mobilere Chloridionen aufweisen. Die direkte Übertragung des literaturbekannten Synthesewegs von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91] auf das Chlorid erwies sich als nicht erfolgreich, sodass die neuentwickelte alternative Syntheseroute verwendet wurde, bei der anstelle von elementarem Rhodium Bi_4Rh eingesetzt wird. Zur Optimierung wurde die Reaktion mittels DSC verfolgt.

Beim Aufheizen einer Mischung von Bi_4Rh und BiCl_3 traten sich überlappende endo- und exotherme Signale im Temperaturbereich $200\text{ °C} \leq \vartheta \leq 350\text{ °C}$ auf (Abbildung 5.4). Im Zuge der thermischen Aktivierung und des Schmelzens von BiCl_3 wird ein kleiner

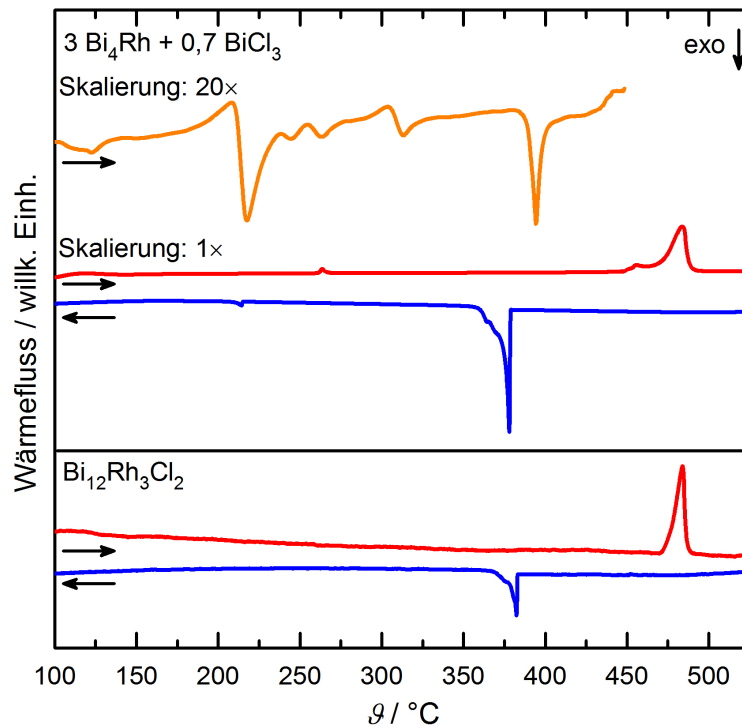
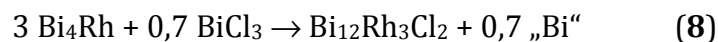


Abbildung 5.4: Thermogramme (DSC) einer Pulvermischung von Bi_4Rh und BiCl_3 (oben; Stoffmengenverhältnis 3:0,7, geringer Überschuss an Bismut) und einer phasenreinen Probe von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (unten). Die erste Aufheizung (orangefarbene Linie) der Mischung wurde bei 450 °C abgebrochen und eine zweite DSC-Messung bis 550 °C an derselben Probe nach der Abkühlung auf Raumtemperatur durchgeführt (Aufheizung: rote Line; Abkühlung: blaue Line).

Teil des Bi_4Rh oxidiert und etwas $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ ^[173, 174] gebildet (Anhang A3.17). Bei 390(5) °C reagieren Bi_4Rh und Chlorid zu festem $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (Anhang A3.18):



Das entsprechend der Reaktionsgleichung (8) formal entstehende „Bismut“ findet sich als bismutreiches $\text{Bi}_{35}\text{Rh}_3\text{Cl}_{38}$ ^[72] wieder. $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ zersetzt sich inkongruent bei 475(5) °C in Bismut, $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ ^[175], und BiCl_3 (Anhang A3.19). Bei der Abkühlung erfolgt die Rückreaktion bei 383(10) °C. $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ zeigt keine thermischen Effekte unterhalb der Zersetzungstemperatur (Abbildung 5.4). Auf Grundlage dieser Analysenergebnisse gelang es, günstige Syntheseparameter für die Züchtung von Einkristallen für die Strukturbestimmung abzuleiten. Die durchgeführte Präparation ist im experimentellen Teil beschrieben (Kapitel 2.2.4).

$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ bildet schwarze, glänzende, rautenförmige Kristalle und ist isostrukturell zu $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ (Anhang A4.25 sowie A4.27). Das Chlorid erweitert somit die Klasse der bismutreichen Subhalogenide mit Elementen der Gruppen 8 bis 10. Die Gitterparameter von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ sind im Vergleich zum Bromid um ca. 1 % kleiner, während die mittleren Bi–Rh–Abstände um nur 0,4 % kürzer sind (Tabelle 5.1). Trotz der entsprechend kontrahierten Kanäle entlang der a -Achse deuten die Auslenkungsparameter der Chloridionen ($U_{\text{eq}}(\text{Cl}) = 411(5) \text{ pm}^2$; $U_{\text{eq}}(\text{Br}) = 273(3) \text{ pm}^2$; Anhang A4.27) auf erhöhte Mobilität um ihre Schwerpunktlage hin.

Tabelle 5.1: Synopsis über kristallographische und strukturelle Daten von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2^{[91]}$ und $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$.

	A: $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2^{[91]}$ $X = \text{Br}$	B: $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ $X = \text{Cl}$	$\Delta_{\text{rel}} =$ $(B-A) / A$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	
Raumgruppentyp	$Fddd$ (Nr. 70)	$Fddd$ (Nr. 70)	
Zellparameter			
a / pm	717,12(3)	710,93(3)	–0,9 %
b / pm	1680,37(6)	1665,74(7)	–0,9 %
c / pm	3187,1(1)	3161,3(1)	–0,8 %
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	3840,5(2)	3743,7(3)	–2,5 %
Z	8	8	
$\rho_{\text{berechnet}} / [\text{g cm}^{-3}]$	10,295	10,246	–0,5 %
mittlere interatomare Abstände d / pm^*			
Bi–Rh der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfel	286,0	285,1	–0,3 %
Bi–Rh der quadratischen $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen	283,9	282,6	–0,5 %
Bi–Rh	284,9	283,8	–0,4 %
Bi–Bi	330,1	329,3	–0,2 %
Bi–X	346,7	341,4	–1,5 %
$X \cdots X$	383,48(8)	378,7(1)	–1,2 %
Spezielle geometrische Angaben			
$\arctan(a / b) \times 2$	46,1°	46,1°	0,0 %
Torsionswinkel der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen	44,2°	43,6°	–1,1 %
mittlerer Abstand ($/ \text{pm}$) der Bismutatome zum benachbarten Strang aus $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln	337	331	–1,8 %
Höhe ($/ \text{pm}$) der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen	338,3	331,2	–2,1 %

* Die detaillierte Liste der ausgewählten, interatomaren Abstände ist in Anhang A4.28 und A4.29 zusammengestellt.

5.2.2 Topochemische Umwandlung des Subchlorids $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ in das metastabile Bismutid $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$

In Anlehnung an die Untersuchungen zu $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wurde die Reaktivität der $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ -Kristalle gegenüber $n\text{BuLi}$ anhand mehrerer parallel durchgeführter Präparationen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (24 °C, 45 °C und 70 °C) geprüft. Während bei 24 °C keine offensichtliche Reaktion pulverröntgendiffraktometrisch festgestellt werden konnte, erfolgte die Umwandlung des Subchlorids ab einer Reaktionstemperatur von 45 °C in eine andere kristalline Phase, die im Diffraktogramm dem Produkt der Reduktion von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ähnelt (Abbildung 5.5).

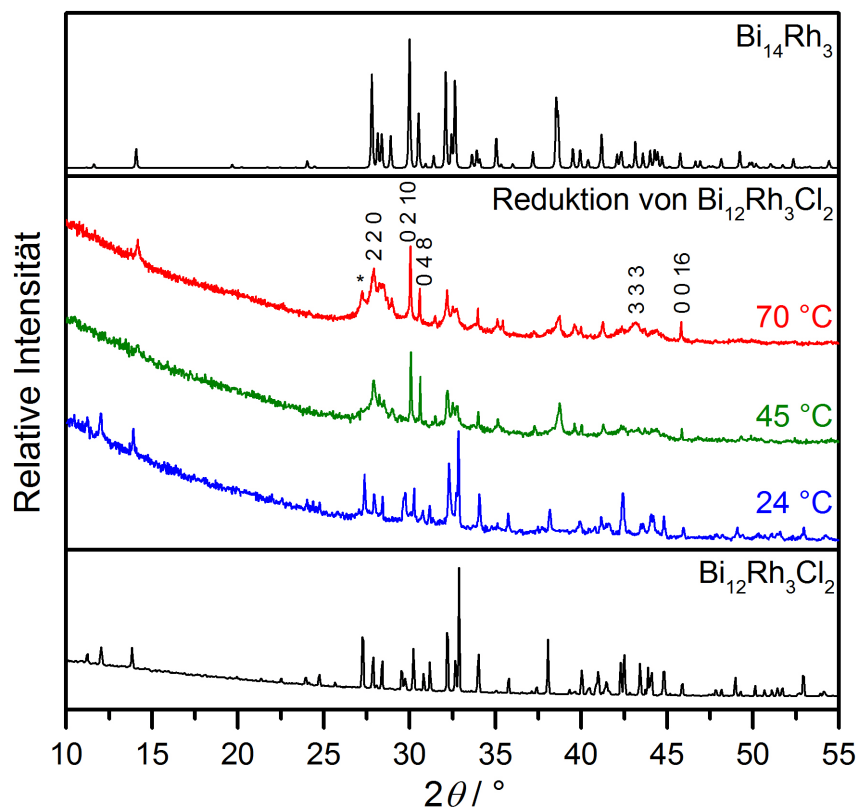


Abbildung 5.5: Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) der Reaktionsprodukte nach der reduktiven Behandlung von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (blau: 24 °C, grün: 45 °C, rot: 70 °C). Die beschrifteten Reflexe von $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ weisen unterschiedliche Reflexverbreiterungen in Abhängigkeit von ihren hkl -Indices auf. Der mit (*) markierte Reflex kennzeichnet den 012-Reflex von rhomboedrischen Bismut, was die beginnende Zersetzung bei hoher Reaktionstemperatur andeutet. $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (schwarz, unten) wurde durch die Temperung einer Mischung von Bi_4Rh und BiCl_3 (Stoffmengenverhältnis 3:0,7, geringer Überschuss an Bismut) bei 450 °C synthetisiert. Das simulierte Pulverröntgendiffraktogramm für $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ wurde aus den Einkristalldaten berechnet.^[127]

Wie erhofft konnten durch die Behandlung der $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ -Kristalle mit einem Überschuss an $n\text{BuLi}$ bei 70°C tatsächlich die Chloridionen quantitativ aus den Kristallen von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ extrahiert werden (Anhang A1.4). Überaus überraschend hingegen war die Feststellung, dass die reduktive topochemische Deinterkalation von einer topochemischen Interkalation von Bi-Atomen begleitet wurde, wodurch die gebildeten Leerstellen in der Kristallstruktur wieder gefüllt wurden. Das Produkt ist der isostrukturelle, metastabile Supraleiter^[148] $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2 = \text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ ^[171] (Abbildung 5.6 und Anhang A4.26 sowie A4.27). Während der Reaktion werden die Kristalle von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ nicht aufgelöst, die Kristallmorphologie bleibt weitgehend unverändert (Abbildung 5.6). Lediglich die Oberfläche weist Schädigungen auf und einige Risse entstehen senkrecht zur a -Achse (Abbildung 5.7 und Anhang A1.5), was sich in Pulverröntgendiffraktogrammen von $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ in einer Verbreiterung der Reflexe mit hohen h -Indices widerspiegelt (Abbildung 5.5).

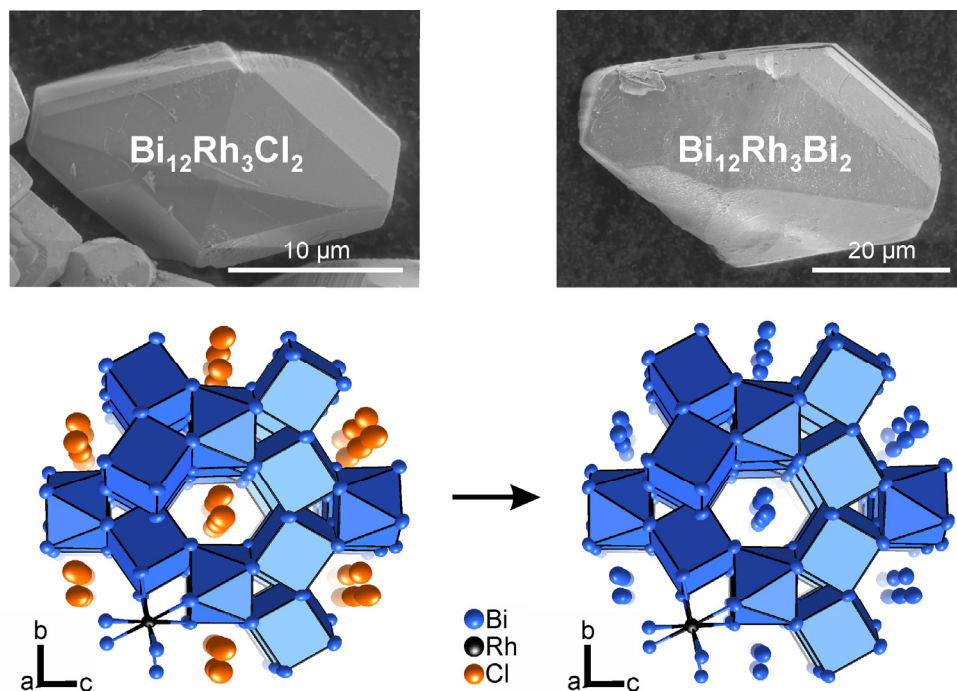


Abbildung 5.6: REM-Abbildungen und Ausschnitte der Kristallstrukturen des Edukts $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links) und des Substitutionsproduktes $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2 (= \text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ ^[171], rechts). Im intermetallischen Netzwerk werden Stränge kantenverknüpfter $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfel über Rh-Atome in quadratisch-antiprismatischer Koordination verbrückt. Weitere Atome $X = \text{Cl}$ oder Bi füllen die Kanäle entlang der a -Achse. Die Ellipsoide umfassen 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

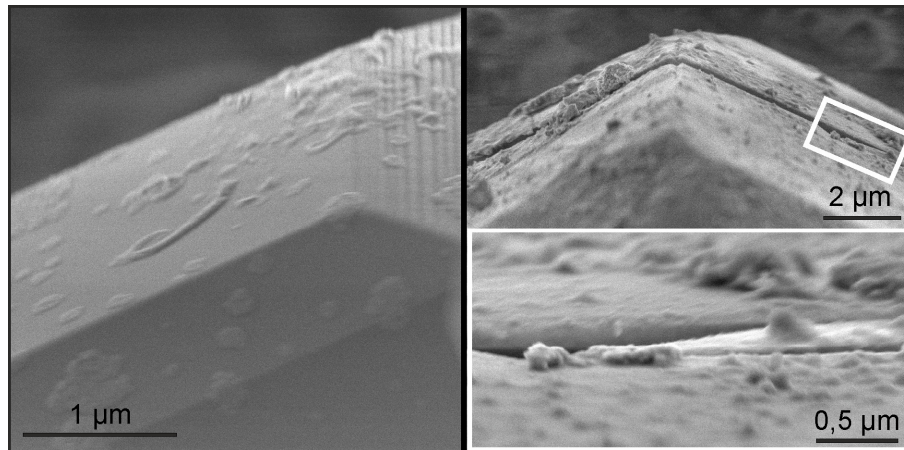


Abbildung 5.7: REM-Abbildungen der Kanten von Einkristallen des Edukts Bi₁₂Rh₃Cl₂ (links) und des Substitutionsproduktes Bi₁₄Rh₃ (rechts).

Die genaue Untersuchung der substituierten Kristalle mittels REM und TEM liefert keinen Hinweis auf Volumendefekte, die bei einer inneren chemischen Reaktion auftreten sollten. Die Transformation muss also offensichtlich auf einem effizienten Transport von Chloridionen aus dem Netzwerk heraus und Bismutatomen in dieses hinein beruhen. Röntgendiffraktometrische und TEM-Untersuchungen zeigten, dass der topochemische Austausch vollständig verläuft. Mittels EDX wurde die Zusammensetzung bei kleinen Kristallen bestätigt (Bi: 83 Atom- %; Rh: 17 Atom- %; chlorfrei; Anhang A1.4), und in chemischen Analysen wurde kein Lithium in den Reduktionsprodukten gefunden (Anhang A2.1).

Die kinetisch kontrollierte exotherme Zersetzung von Bi₁₄Rh₃ setzte bereits bei 150(5) °C ein (Anhang A8.1), wohingegen sich konventionell hergestellte Proben bei 173 °C zersetzten.^[148] Zudem bildete sich neben Bi₄Rh etwas α-Bi₂Rh anstelle des erwarteten Bismuts.^[148]

Da die Kristalle bei der Umwandlung kaum beschädigt worden waren, konnte die Kristallstruktur von Bi₁₄Rh₃ röntgendiffraktometrisch bestimmt werden. Die interatomaren Abstände weichen nur maximal 1,1 pm von den bekannten Werten ab.^[171] Der auffälligste Unterschied zwischen den Strukturen von Bi₁₂Rh₃Cl₂ und Bi₁₄Rh₃ betrifft die quadratischen [RhBi_{8/2}]-Antiprismen (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Synopse der Strukturdaten von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$. Die literaturbekannten Werte für $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ ^[171] sind kursiv geschrieben.

	A: $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ $X = \text{Cl}$	B: $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ $X = \text{Bi}$		$\Delta_{\text{rel}} =$ $(B-A) / A$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch		
Raumgruppentyp	<i>Fddd</i> (Nr. 70)	<i>Fddd</i> (Nr. 70)		
Zellparameter				
<i>a</i> [pm]	710,93(3)	690,02(3)	<i>689,6(2)</i>	-2,9 %
<i>b</i> [pm]	1665,74(7)	1736,16(7)	<i>1737,9(3)</i>	+4,2 %
<i>c</i> [pm]	3161,3(1)	3169,4(1)	<i>3175,8(6)</i>	+0,3 %
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	3743,7(3)	3796,9(3)	3806(1)	+1,4 %
<i>Z</i>	8	8		
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g cm ⁻³]	10,246	11,316	<i>11,289</i>	+10,4 %
mittlere interatomare Abstände <i>d</i> / pm*				
Bi–Rh der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln	285,1	287,5	<i>287,7</i>	+0,7 %
Bi–Rh der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen	282,6	284,1	<i>284,6</i>	+0,7 %
mittlerer Bi–Rh	283,8	285,8	<i>286,1</i>	+0,7 %
Bi–Bi (12 Abstände)	329,3	333,2	<i>333,5</i>	+1,2 %
Bi... <i>X</i>	341,4	345,9	<i>346,5</i>	+1,3 %
<i>X</i> ... <i>X</i>	378,7(1)	361,89(5)	<i>361,00(8)</i>	-4,4 %
Spezielle geometrische Angaben				
$\omega = \arctan(a / b) \times 2$	46,1°	43,3°	<i>43,2°</i>	-6,2 %
Torsionswinkel der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen	43,6°	40,5°	<i>40,3°</i>	-7 %
mittlerer Abstand (/ pm) der Bismutatome zum benachbarten Strang aus $[\text{RhBi}_{8/2}]$ - Würfeln	331	323	<i>323</i>	-2,4 %
Höhe (/ pm) der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen	331,2	332,8	<i>333,8</i>	+0,5 %

* Die detaillierte Liste der interatomaren Abstände ist in Anhang A4.28 und A4.29 zusammengestellt.

Ihre Torsionswinkel unterscheiden sich zwischen dem Subchlorid und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ um ca. 7 %. Die Steigung (ω) und der Abstand (*d*) der nach $[110]$ und $[\bar{1}10]$ verlaufenden Stränge kantenverknüpfter $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln sind davon abhängig (Abbildung 5.8). Somit wirken die $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen im Netzwerk wie Scharniere.

Aus dieser Betrachtung heraus erschließt sich ein sinnvoller Mechanismus für den enormen Massetransport während der Transformation. Wenn die Steigung in Richtung $\omega_{\text{max}} = 90^\circ$ (d. h. das Antiprisma wird zu einem Würfel) vergrößert wird, öffnen sich

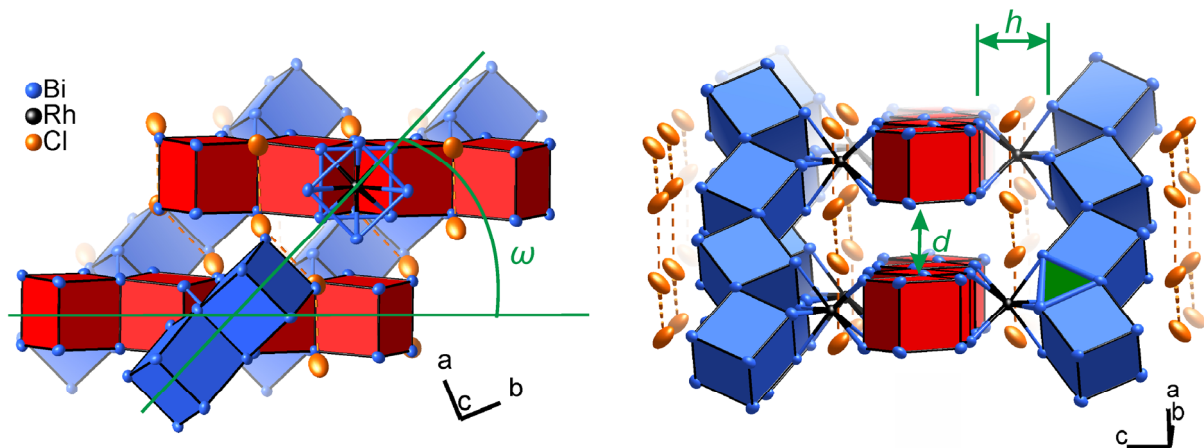


Abbildung 5.8: Das intermetallische Netzwerk von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Bi}$). Die parallel orientierten Stränge aus $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln (blau entlang $[110]$, rot entlang $[\bar{1}10]$) sind über quadratische $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen verbrückt. Eines der Dreiecke zwischen den kantenverknüpften $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Polyedern (oben) ist grün.

parallel zu allen intermetallischen Strängen breite Diffusionspfade mit Höhen bis zu $d_{\text{max}} = 583 \text{ pm}$ ($\Delta d_{\text{max}} = +252 \text{ pm}$). Eine zusätzliche Deformation der Würfel könnte die nötige Anstiegsvergrößerung reduzieren. Da sich die Diffusionswege kreuzen, resultiert ein dreidimensionales Transportsystem. Die kooperative Streckung und die nachfolgende Relaxation betreffen vor allem die a -Achse, was mit der zuvor beschriebenen Ausbildung von Rissen senkrecht zu dieser Achse und der Verbreiterung von Reflexen mit großem h -Index im Einklang steht. An einem selbst gebauten 3D-Modell des Polyedernetzwerks konnte die hier dargestellte Aufweitungsmechanik nachvollzogen werden. Das intermetallische Netzwerk ähnelt somit in seiner Beweglichkeit der von metallorganischen Gerüstverbindungen.^[35, 176, 177]

5.2.3 Vergleich der elektronischen Strukturen der Strukturfamilie $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Br}, \text{Cl}$)

Obwohl sich das intermetallische Netzwerk bei der topochemischen Austauschreaktion nur geringfügig ändert, unterscheiden sich $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ in ihrer elektronischen Situation drastisch. Die auf Basis der voll-relativistischen DFT berechnete DOS zeigt für die Halogenide $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) eine Pseudolücke am Fermi-Niveau (Abbildung 5.9, links; für $\text{X} = \text{Br}$ siehe Anhang A7.6). Deren Herkunft erschließt sich aus der Analyse zweier ausgezeichnete Richtungen in der Realstruktur (Abbildung 5.9, links; für andere Richtungen sowie $\text{X} = \text{Br}$ siehe Anhang A7.7).

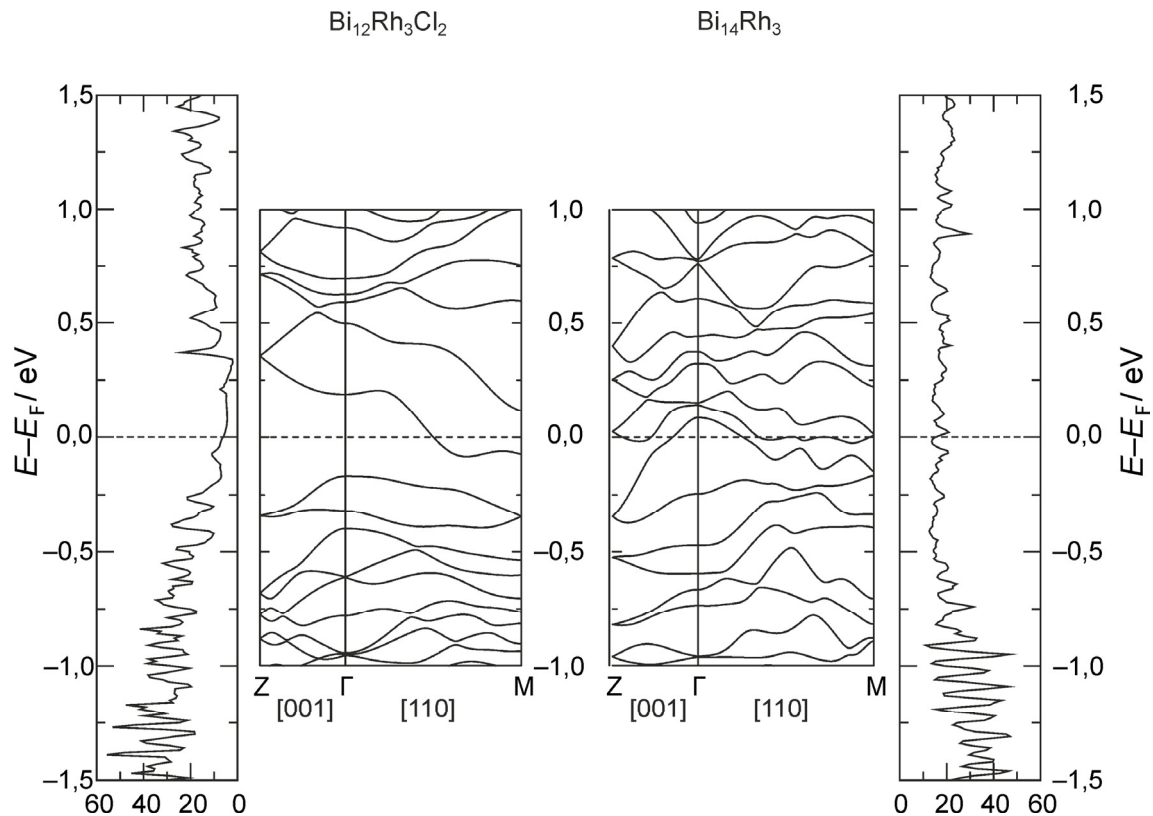


Abbildung 5.9: Zustandsdichte und elektronische Bandstruktur entlang ausgewählter Richtungen für $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links) und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ (rechts).

Entlang der Γ -M-Richtung, die mit der Richtung der Stränge aus $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln parallel zu $[110]$ assoziiert werden kann, kreuzt ein Band mit starker Dispersion das Fermi-Niveau. Im Gegensatz dazu zeigt sich senkrecht zu allen Strängen, d. h. nach $[001]$ bzw. entlang der Γ -Z-Richtung, isolierendes Verhalten.

Für ein besseres Verständnis kann die elektronische Situation in der strukturell verwandten Verbindung $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ herangezogen werden (siehe Kapitel 1.3). In dieser werden die Zustände am Fermi-Niveau delokalisierten Elektronen in Dreiecken zwischen kantenverknüpften $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln zugeordnet.^[90] Die gleichen Dreiecke existieren auch in den Strängen von $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{X}_2$ (Abbildung 5.8, grün markiert). Diese koplanaren „Dreieckszustände“ koppeln und führen zu metallischer Leitfähigkeit in den Strängen. Entlang der c -Achse liegen diese jedoch nicht in einer Ebene und eine Kopplung ist unmöglich. Die Bandlücke entlang der Γ -Z-Richtung zeigt, dass kein alternativer Leitungsweg in $[001]$ -Richtung vorhanden ist. Die $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen sind somit Zentren der Elektronenlokalisierung und separieren die leitfähigen Stränge voneinander.

Die substituierte Struktur $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ enthält Bismutatome anstelle der Halogenidionen, wobei die Situation entlang der metallischen Γ -M-Richtung qualitativ unverändert bleibt. Im Gegensatz dazu kommt es in der zuvor isolierenden Γ -Z-Richtung zu drastischen Veränderungen, da eine Vielzahl an Bändern nun das Fermi-Niveau kreuzt (Abbildung 5, rechts). Die zusätzlichen Bismutatome in den Kanälen verbinden benachbarte Stränge ($338,47(8) \text{ pm} \leq d(\text{Bi}_{\text{Netzwerk}}-\text{Bi}_{\text{Kanal}}) \leq 349,83(8) \text{ pm}$) und ein neuer Leitungsweg wird entlang der c -Achse eröffnet. Dementsprechend weist die DOS von $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ keine Pseudolücke auf, sondern bleibt oberhalb von $-0,5 \text{ eV}$ nahezu konstant (Abbildung 5.9, rechts). Die ionischen Wechselwirkungen im Chlorid werden also durch metallische Bindung in der intermetallischen Verbindung ersetzt. Dadurch werden die Stränge aus $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln untereinander elektrisch kontaktiert und ein dreidimensionales Metall entsteht.

Der Vergleich der Mulliken-Ladungen (Tabelle 5.3) untermauert die Schlussfolgerung: Während sich für Rhodiumatome eine Ladung von ca. $-0,3$ in allen drei Verbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Bi}$) errechnet, ergeben sich sowohl für die Bismutatome des Netzwerks als auch die Atome in den Kanälen unterschiedliche Ladungen. Die Halogenidionen (Cl : $-0,6$; Br : $-0,5$) induzieren eine positive Ladung von ca. $+0,2$ auf den Bismutatomen des Netzwerkes, wohingegen alle Bismutatome in $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ nahezu ungeladen sind. Die Bismutatome des Netzwerkes werden lediglich aufgrund der elektrophilen Rhodiumatome schwach positiv polarisiert (ca. $+0,08$). Die Bismutatome in den Kanälen tragen konsequenterweise nur eine geringe negative Ladung ($-0,04$). Ähnliche Ergebnisse auf der Basis früherer, skalar-relativistischer Berechnungen führten zu der Interpretation als Bismutid.^[171]

Tabelle 5.3: Gemittelte Mulliken-Ladungen chemisch ähnlicher Atomgruppen für $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$, $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ und $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ ($= \text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$).

	$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ $X = \text{Cl}$	$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ $X = \text{Br}$	$\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ $X = \text{Bi}$
Bi der $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Polyeder	+0,18	+0,16	+0,08
Rh	-0,34	-0,33	-0,29
X-Atome in den Kanälen	-0,57	-0,47	-0,04

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Klasse der bismutreichen Subhalogenide, die Elemente der Gruppen acht bis zehn enthalten, erwiesen sich als sehr geeignete Ausgangsverbindungen für heterogene, topochemische Reaktionen bei Reaktionstemperaturen bis 70 °C. Das verwendete Reduktionsmittel $n\text{BuLi}$ zeichnete sich dabei vor allem durch die weitgehende Steuerbarkeit der ablaufenden Reaktionen über die Konzentration und die Variation der Reaktionstemperatur aus.

Die reduktive Deinterkalation von Iodidionen aus den Bismutsubiodiden, die eindimensionale intermetallische Stäbe enthalten, führte zur Zusammenlagerung dieser zu neuen Stabpackungen, wobei grundsätzlich alle strukturellen Charakteristiken der intermetallischen Teilstrukturen auf die reduzierten Phasen übertragen wurden. Auf der Grundlage des Subiodids $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ wurden Kristalle mit einer Vielzahl an Domänen erhalten, die jeweils das Packungsmuster des binären Bi_3Ni aufweisen, jedoch lediglich entlang der Fasern gleich orientiert sind. Die Kristallstruktur von Bi_3Ni liegt also nur lokal vor, während sich die Anordnung der Domänen als orientiertes Pulver beschreiben lässt. Im Unterschied dazu lagerten sich die intermetallischen Stäbe mit größeren Durchmessern in den Pseudomorphosen der Bismutsubhalogenide $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ zu kompakten kristallinen Packungen zusammen. Im Fall der Reduktion von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ profitiert der Transformationsprozess von der schichtartigen Anordnung der ${}^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe im Subiodid, welche sich auch in der reduzierten Phase $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ als schichtweise, gleichorientierte ${}^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe abzeichnet. Im Vergleich dazu verhindert die Anordnung der ${}^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe im tetragonalen $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ die vollständige Deinterkalation aufgrund des Einschlusses der Iodidionen in Kanälen zwischen den intermetallischen Stäben.

Die Auswirkungen der reduktiven Deinterkalation auf die elektronische Struktur werden besonders deutlich im Vergleich des Bismutsubiodids $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ mit der reduzierten Phase $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$. In diesem Fall ändert sich die elektronische Bandstruktur kaum, sodass die zusätzlichen Elektronen im intermetallischen Teil anitbindende Zustände füllen. Die geladenen ${}^1[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]^{5+}$ -Stäbe des Subiodids scheinen die optimale Elektronenzahl zu haben, wohingegen sich eine elektronisch ungünstige Situation in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ ergibt, was wiederum im Einklang mit dessen Metastabilität steht. Das intermetallische Bindungssystem verhält sich insgesamt wie ein strukturell rigides

Elektronenreservoir, das Änderungen der Elektronenanzahl zulässt und dadurch die reduktive Pseudomorphose ermöglicht. Die herausragenden Stabilitäten der ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]$ - und ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe werfen nun die Frage auf, ob diese durch die Reaktion mit oberflächenaktiven Reagenzien vereinzelt werden können, um neuartige nanoskalige Leiter herzustellen.

Das in Schichten aufgebaute Bismutsubhalogenid $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ weitet die topochemische Reaktion über die Deinterkalation von Iodidionen hinausgehend auf den selektiven, reduktiven Ausbau von Bismutatomen aus den im Subiodid vorhandenen Iodidobismutatschichten aus. Durch einen inneren Elektronentransfer werden dabei die intermetallischen ${}^2_{\infty}[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze trotz der reduktiven Behandlung oxidiert. Es resultiert das bis dato unbekannte Bismutsubhalogenid $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. Durch den Abbau der isolierenden Iodidobismutatschichten erfolgen die elektronische Kopplung der intermetallischen Schichten und der Übergang des zweidimensionalen Metalls $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ in das dreidimensionale Metall $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. Der topotaktische Charakter dieser Reaktion zeigt sich durch die Koexistenz von Mutter- und Tochterverbindung in einem Kristall, wobei der domänenübergreifende Verlauf der intermetallischen Schichten mittels Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden konnte. Die topochemische Reaktion wird durch eine Reaktionstemperatur von 45 °C limitiert: Bei erhöhter Reaktionstemperatur bis 70 °C tritt eine vollständige Umstrukturierung unter weiterem Iod- und Bismutausbau auf, und die metastabile, binäre Phase $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ wird aufgebaut. Durch eine kalte Kristallisation werden kleine Kristalle gebildet, anhand derer die Struktur von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$ aufgeklärt werden konnte. Die Niedertemperaturzersetzung von Bismutsubhalogeniden in heterogenen Reaktionen bildet eine neuartige Synthesestrategie für metastabile binäre Phasen.

Speziell für topochemische Reaktionen wurde erstmals das zu $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ isostrukturelle Subchlorid dargestellt. Obwohl die Chloridionen von dem intermetallischen ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_4\text{Rh}]$ -Netzwerk der dichten Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ in Kanälen eingeschlossen werden, erfolgt im Zuge der Niedertemperaturreaktion mit $n\text{BuLi}$ eine erstaunliche Austauschreaktion. Zusätzlich zur reduktiven Deinterkalation der Chloridionen werden die Leerstellen in der Struktur gleichzeitig durch die topochemische Interkalation von Bismutatomen quantitativ neu besetzt. Die kristallchemische Analyse zeigte, dass den $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen des ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_4\text{Rh}]$ -

Netzwerks die Funktion von Scharnieren zukommt, welche eine Aufweitung des intermetallischen Netzwerks ermöglichen. So entstehen breite Diffusionspfade und ein dreidimensionales Transportsystem für den enormen Massetransport durch den Kristall. Bei der Austauschreaktion werden die zuvor unabhängig voneinander leitenden intermetallischen Stränge kantenverknüpfter $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfel elektrisch kontaktiert. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich dabei maßgeblich: Aus dem eingeschränkten Metall $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ entsteht der metastabile Supraleiter $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$.

Mit zunehmender Kenntnis über die Strategien zur postsynthetischen Umwandlung und Modifizierung komplexer Strukturen können diese grundsätzlich dazu beitragen, Materialien mit technologisch relevanten Eigenschaften darzustellen. Insbesondere Phasen, die nur bei hohen Temperaturen thermodynamische Stabilität erlangen oder sogar unter allen Bedingungen metastabil vorliegen, werden durch die geschickte Wahl der Synthesestrategie zugänglich. Möglicherweise werden mit dem wachsenden Wissen zu neuartigen Synthesestrategien die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Materials auf diesem Weg gezielt veränderbar.

Quellenverzeichnis

- [1] W. A. Phelan, M. C. Menard, M. J. Kangas, G. T. McCandless, B. L. Drake, J. Y. Chan, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 409 – 420.
- [2] R. Vissers, M. A. van Huis, J. Jansen, H.W. Zandbergen, C.D. Marioara, S. J. Andersen, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 3815 – 3823.
- [3] C. Näther, G. Bhosekar, I. Jess, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8079 – 8087.
- [4] X. Liu, X. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3367 – 3369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3311 – 3313.
- [5] N. L. Henderson, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3212 – 3217.
- [6] Y. Djaoued, S. Badilescu, P. V. Ashrit, D. Bersani, P. P. Lottici, R. Brüning, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, *24*, 247 – 254.
- [7] Z. Haijun, J. Xiaolin, L. Zhanjie, L. Zhenzhen, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1625 – 1628.
- [8] A. Katoch, H. Kim, T. Hwang, S. S. Kim, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61*, 77 – 82.
- [9] S. Bhattacharjee, J.-S. Choi, S.-T. Yang, S. B. Choi, J. Kim, W.-S. Ahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 135 – 141.
- [10] R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtasc, D. Brionesa, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2392-2398.
- [11] L. J. Wang, H. Deng, H. Furukawa, F. Gándara, K. E. Cordova, D. Peri, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5881 – 5883.
- [12] E. Ahmed, D. Köhler, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 297 – 300.
- [13] E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2602 – 2606.
- [14] E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh, M. Ruck, *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 4874 – 4885.
- [15] O. Kysliak, J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *1*, 124 – 133.
- [16] H. Mayr, G. Gorath, B. Baue, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 793 – 794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 788 – 789.
- [17] G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirms, E. Hoyer, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1979**, *7*, 49 – 55.
- [18] Y. D. Li, C. W. Li, H. R. Wang, L. Q. Li, Y. T. Qian, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *59*, 88 – 90.

- [19] Y. Li, J. Wang, Z. Deng, Y. Wu, X. Sun, D. Yu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9904 – 9905.
- [20] Y. Wang, Y.-F. Shi, Y.-B. Chen, L.-M. Wu, *J. Solid State Chem.* **2012**, *191*, 19 – 26.
- [21] R. E. Cable, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6835 – 6841.
- [22] S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, K. Yamaura, *Angew. Chem.* **2011**, *32*, 7556 – 7559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7418 – 7421.
- [23] K. S. Krishna, C. S. S. Sandeep, R. Philip, M. Eswaramoorthy, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2681 – 2688.
- [24] Y.-H. Chang, C.-W. Chiu, Y.-C. Chen, C.-C. Wu, C.-P. Tsai, J.-L. Wang, H.-T. Chiu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2189 – 2191.
- [25] S. Zhou, G. S. Jackson, B. Eichhorn, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3099 – 3104.
- [26] Y. Vasquez, Z. Luo, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11866 – 11867.
- [27] J. F. Bondi, R. Misra, X. Ke, I. T. Sines, P. Schiffer, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3988 – 3994.
- [28] J. F. Bondi, R. E. Schaak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *26*, 3877 – 3880.
- [29] V. Kohlschütter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1919**, *105*, 1 – 25.
- [30] H. R. Oswald, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 470.
- [31] K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi, J. X. Zhang, J. B. Wiley, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 442 – 460.
- [32] K. Peter, C. Vollhardt, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1819 – 1826.
- [33] S. Rondeau-Gagné, J. R. Néabo, M. Desroches, J. Larouche, J. Brisson, J.-F. Morin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 110 – 113.
- [34] Z. Zhao, W. Zhang, P. Ren, X. Han, U. Müller, B. Yilmaz, M. Feyen, H. Gies, F.-S. Xiao, D. de Vos, T. Tatsumi, X. Bao, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 840 – 847.
- [35] T. K. Maji, G. Mostafa, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17152 – 17153.
- [36] S. K. Ghosh, J.-P. Zhang, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8111 – 8114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7965 – 7968.
- [37] M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1135 – 1140.
- [38] G. M. Friederichs, I. Schellenberg, R. Pöttgen, V. Duppel, L. Kienle, J. S. auf der Günne, D. Johrendt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8161 – 8167.

- [39] A. R. Armstrong, P. A. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4366 – 4369.
- [40] F. D. Romero, P. A. Bingham, S. D. Forder, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3388 – 3398.
- [41] K. Luo, T. T. Tran, P. S. Halasyamani, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13762 – 13769.
- [42] M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, J. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8843 – 8854.
- [43] J. Seddon, E. Suard, M. A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2802 – 2810.
- [44] E. Dixon, J. Hadermann, S. Ramos, A. L. Goodwin, M. A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18397 – 18405.
- [45] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* **2007**, 450, 1062 – 1066.
- [46] F. D. Romero, L. Coyle, M. A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15946 – 15952.
- [47] F. D. Romero, S. J. Burr, J. E. McGrady, D. Gianolio, G. Cibir, M. A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1838 – 1844.
- [48] F. D. Romero, D. Gianolio, G. Cibir, P. A. Bingham, J.-C. d'Hollander, S. D. Forder, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10920 – 10928.
- [49] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 1863 – 1877.
- [50] H.-G. von Schnering, A. Simon, *Clusteranionen: Struktur und Eigenschaften. Neue Entwicklungen in der Chemie metallreicher Verbindungen*, Westdeutscher Verlag, Opladen **1984**, 7 – 30.
- [51] L. Zhang, S. Diao, Y. Nie, K. Yan, N. Liu, B. Dai, Q. Xie, A. Reina, J. Kong, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2706 – 2713.
- [52] M. Terrones, *ACS Nano* **2010**, 4, 1775 – 1781.
- [53] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 53 – 67.
- [54] H. G. von Schnering, H. von Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 37 – 52.
- [55] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1990**, 310, 117 – 120.
- [56] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, A. V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 118 – 121.

- [57] M. Lindsjö, L. Kloo, A. Kuznetsov, B. Popovkin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 33, 5196 – 5202.
- [58] B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13942 – 13944.
- [59] M. Herrera-Alonso, A. A. Abdala, M. J. McAllister, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, *Langmuir* **2007**, 23, 10644 – 10649.
- [60] H. Dou, L. Hong, G. Liu, *Macromolecules*, **2010**, 43, 4629 – 4637.
- [61] R. Boldt, M. Kaiser, D. Köhler, F. Krumeich, M. Ruck, *Nano Lett.* **2010**, 10, 208 – 210.
- [62] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitza, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 140501.
- [63] R. Boldt, A. Grigas, M. Heise, T. Herrmannsdörfer, A. Isaeva, S. Kaskel, D. Köhler, M. Ruck, R. Skrotzki, J. Wosnitza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2035 – 2043.
- [64] X. Zhu, H. Lei, C. Petrovic, Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 024527.
- [65] M. Kaiser, *Masterarbeit*, Technische Universität Dresden, Dresden, **2010**.
- [66] M. F. Groh, A. Isaeva, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10886 – 10891.
- [67] M. Ruck, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1222-1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1182 – 1193.
- [68] M. Ruck, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* (ehemals *Z. Kristallogr.*) **2010**, 225, 167 – 172.
- [69] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1591 – 1598.
- [70] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 521 – 528.
- [71] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 14 – 22.
- [72] M. Ruck, S. Hampel, *Polyhedron* **2002**, 21, 651 – 656.
- [73] S. Hampel, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1150 – 1156.
- [74] F. Steden, P. Schmidt, B. Wahl, A. Isaeva, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 69 – 76.
- [75] A. Günther, F. Steden, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 423 – 430.
- [76] M. Ruck, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2059 – 2062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1971 – 1973.
- [77] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1583 – 1590.
- [78] M. Ruck, R. M. Heich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2449 – 2456.
- [79] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 243 – 249.

- [80] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 453 – 462.
- [81] B. U. Wahl, Th. Doert, T. Söhnel, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 457 – 467.
- [82] B. Wahl, M. Ruck, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2009**, 65, 593 – 599.
- [83] B. Wahl, L. Kloo, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1979 – 1985.
- [84] A. I. Baranov, L. Kloo, A. V. Olenov, B. A. Popovkin, A. I. Romanenko, A. V. Shevelkov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12375 – 12379.
- [85] A. I. Baranov, L. Kloo, A. V. Olenov, B. A. Popovkin, A. I. Romanenko, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3988 – 3993.
- [86] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2034 – 2042.
- [87] A. Oshiyama, K. Nakao, H. J. Kamimura, *Phys. Soc. Jpn.* **1978**, 45, 1136.
- [88] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1535 – 1541.
- [89] B. Rasche, A. Isaeva, A. Gerisch, M. Kaiser, W. V. d. Broek, C. T. Koch, U. Kaiser, M. Ruck, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2359 – 2364.
- [90] B. Rasche, A. Isaeva, M. Ruck, S. Borisenko, V. Zabolotnyy, B. Büchner, K. Koepernik, C. Ortix, M. Richter, J. van den Brink, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 422 – 425.
- [91] M. Ruck, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 369 – 376.
- [92] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, England **1995**, 1, 3 – 18.
- [93] G. Sauthoff, *Intermetallics*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1995**, 1 – 14.
- [94] M. Ruck, T. Söhnel, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 785 – 791.
- [95] OriginPro, *Version 9.0*, OriginLab Corporation, Northampton, USA **2009**.
- [96] R. Bock, *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden, 1. Auflage*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [97] P. Stadelmann, *JEMS software, Version 3.8406U2012*, <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>, **2012**.
- [98] APEX2 v2011.4-1, Bruker AXS Inc., Madison (WI, USA) **2011**.
- [99] SADABS-2008/1, Bruker AXS Inc., Madison (WI, USA) **2008**.
- [100] a) X-RED32, *Data Reduction Program, Version 1.01*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2001**; b) X-RED32, *Data Reduction Program, Version 1.53*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2009**.

- [101] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2006, *The Crystallographic Computing System*; Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2011**.
- [102] X-Shape, *Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction Program, Version 2.12.2*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2009**.
- [103] a) G. M. Sheldrick, SHELX97, *Programs for crystal structure determination*, Release 97-2 Univ. Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL, *Program for Crystal Structure Refinement – Multi-CPU Version 2013/4*, **2013**.
- [104] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [105] X-Area, *Version 1.55*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2009**.
- [106] K. Brandenburg, *Diamond 3.2i*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [107] M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3954 – 3960.
- [108] J. Li, R. Hoffmann, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3943 – 3952.
- [109] J. Neuhausen, E. W. Finckh, W. Tremel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 569 – 573.
- [110] O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *The Program TB-LMTO-ASA*, Version 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Deutschland, **1999**.
- [111] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617 – 8624.
- [112] F. Boucher, O. Jepsen, O. K. Andersen, *The Supplement to the TB-LMTO-ASA*, Version 4.7c, **1997**.
- [113] T. Williams, C. Kelley, *Gnuplot 4.4: an interactive plotting program*, <http://gnuplot.sourceforge.net>, **2010**.
- [114] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629 – 1642.
- [115] *Elk 1.3.2.*, <http://elk.sourceforge.net>, **2011**.
- [116] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244 – 13249.
- [117] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, U. K., **1990**.
- [118] M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 43–54; b) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 97, 651 – 658.
- [119] M. Kohout, *DGrid 4.6*, Radebeul, Deutschland, **2009**.
- [120] Sandia National Labs, Kitware Inc, Los Alamos National Labs, *Paraview: Parallel visualization application*. <http://paraview.org>, **2008**.
- [121] K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1743 – 1757.
- [122] *Elk 1.4.22*, <http://elk.sourceforge.net>, **2014**.

- [123] M. Kohout, *DGrid 4.7*, Radebeul, Deutschland, **2013**.
- [124] A. I. Baranov, M. Kohout, *J. Comp. Chem.* **2011**, 32, 2064 – 2076.
- [125] P. Cucka, C. S. Barrett, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 865 – 872.
- [126] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2050 – 2054.
- [127] Win XPOW THEO, *Version 2.11.2*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2010**.
- [128] S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2701 – 2704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2647 – 2650.
- [129] B. Rasche, G. Seifert, A. Enyashin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 22092 – 22097.
- [130] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [131] F. G. Fumi, M. P. Tosi, *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, 25, 31 – 43.
- [132] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751 – 767.
- [133] N. Wiberg, *Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/New York, **1995**, 261.
- [134] C. D. West, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* (ehemals *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*) **1934**, 88, 198 – 204.
- [135] H. Effenberger, J. Zemann, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* (ehemals *Z. Kristallogr.*) **1979**, 150, 133 – 138.
- [136] D. Fischer, A. Müller, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2697 – 2700.
- [137] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, Wiesbaden **2008**, S. 33, S. 50.
- [138] O. Degtyareva, M. I. McMahon, R. J. Nelmes, *Materials Science Forum* **2001**, 378 – 381, 469 – 475.
- [139] W. S. Brower, H. S. Parker, R. S. Roth, *Am. Mineral.* **1974**, 59, 296 – 301.
- [140] A. Müller, V. Wittneben, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Lemke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 175 – 188.
- [141] I. S. Butler, M. Hofstätter, A. Müller, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 213 – 217.
- [142] C. J. Müller, T. Doert, U. Schwarz, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* (ehemals *Z. Kristallogr.*) **2011**, 226, 646 – 650.
- [143] B. Silvi, A. Savin, F. R. Wagner, in *Modelling of Minerals and Silicated Materials*, B. Silvi, P. D'Arco (Ed.), Kluwer Academic Publ., **1997**, 179 – 199.
- [144] S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 106, 223 – 232.

- [145] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163 – 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159 – 183.
- [146] A. Simon, in: *Clusters and Colloids — From Theory to Applications*, G. Schmid (Ed.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1994**, 371 – 458.
- [147] A. Simon, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2010**, *368*, 1285 – 1299.
- [148] F. Weitzer, W. Schnelle, R. C. Gil, S. Hoffmann, R. Giedigkeit, Y. Grin, *Calphad* **2009**, *33*, 27 – 30.
- [149] G.S. Zhdanov, *Tr. Inst. Kristallogr., Akad. Nauk SSSR* **1954**, *10*, 99 – 116.
- [150] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* **1991**, *12*, 207 – 210.
- [151] N. N. Zhuravlev, G. S. Zhdanov, Y. M. Smirnova, *Phys. Met. Metallogr. (Transl. of Fiz. Met. Metalloved.)* **1962**, *13*, 51 – 60.
- [152] K. Schubert, S. Bahn, T. Biswas, K. Frank, P. K. Panday, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 542 – 543.
- [153] T. Biswas, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1969**, *19*, 223 – 243.
- [154] Y. C. Bhatt, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1980**, *71*, 581 – 583.
- [155] N. E. Brese, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 393 – 404.
- [156] Y. C. Bhatt, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1980**, *71*, 550.
- [157] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1879**, *22*, 289 – 330
- [158] R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5768 – 5769.
- [159] U. Müller, *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen: Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie*, Springer Vieweg Verlag (ehemals Vieweg+Teubner Verlag), Wiesbaden, **2012**.
- [160] R. H. Schröder, N. Schmitz-Pranghe, R. Kohlhaas, *Z. Metallkd.* **1972**, *63*, 12 – 16.
- [161] I. Ciabatti, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4384 – 4395.
- [162] M. De Graef, M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry, 2nd edition*, Cambridge University Press, Cambridge, **2012**.
- [163] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1991**, *47*, 192 – 197.
- [164] M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1036 – 1039.
- [165] M. Pley, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 529 – 535.

- [166] K. Panagiotidis, R. Glaum, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2009**, 65, i18 – i19.
- [167] *Modern Charge Density Analysis*, C. Gatti and P. Macchi (Ed.), Springer, **2012**.
- [168] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 304 – 314.
- [169] R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 445 – 449.
- [170] R. Ponc, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 114, 208 – 212.
- [171] Q.F. Gu, G. Krauss, Y. Grin, W. Steurer, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 940 – 948.
- [172] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, SE, ASM International, Materials Park, Ohio* **1990**, 1, 718 – 719.
- [173] R. N. Kuz'min, G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1961**, 6, 704 – 711.
- [174] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 411 – 422.
- [175] M. Ruck, *Acta Crystallogr., Sect B* **1996**, 52, 605 – 609.
- [176] K. Uemura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2420 – 2429.
- [177] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N.A. Ramsahye, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.* **2007**, 22, 2246 – 2251.
- [178] G. Ning, R. L. Flemming, *J. Appl. Cryst.* **2005** 38, 757 – 759.
- [179] J. Beck, C. J. Brendel, L. A. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1219 – 1226.
- [180] S. Hampel, P. Schmidt, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 272 – 283.

Abkürzungsverzeichnis

COHP	Kristallorbital-Hamilton-Populationen („crystal orbital hamilton population“)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DI	Delokalisierungsindex
DOS	Zustandsdichte („density of states“)
DSC	dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie („differential scanning calorimetry“)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie („energy-dispersive X-ray spectroscopy“)
ELI-D	Elektronenlokalisierbarkeitsindikator, χ_D^* („electron localizability indicator“)
HAADF	ringförmiges Weitwinkel-Dunkelfeld („high-angle annular dark field“)
HRTEM	Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie („high-resolution transmission electron microscopy“)
ICOHP	integrierte COHP
LDA	lokale Dichtenäherung („local density approximation“)
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie („powder X-ray diffraction“)
QTAIM	Quantentheorie der Atome in Molekülen („quantum theory of atoms in molecules“)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM-Abbildung	Rasterelektronenmikroskopische Abbildung
RT	Raumtemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEM-Abbildung	Transmissionselektronenmikroskopische Abbildung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ ^[69]	7
Abbildung 1.2:	Unterschiedliche Struktur motive intermetallischer Stäbe (als zusammenhängende blaue Polyeder dargestellt) in den Kristallstrukturen einiger Bismutsubhalogenide.....	8
Abbildung 1.3:	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ ^[88] (links) und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ ^[89] (rechts).....	9
Abbildung 1.4:	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91] . Stränge aus kantenverknüpften $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln verlaufen entlang $[110]$ oder $[\bar{1}10]$ (blau) und sind über $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen (grün markiert) zu einem ${}^3_\infty[\text{RhBi}_4]$ -Netzwerk verknüpft.	10
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung der Apparaturen für eine mechanisch schonende Durchmischung durch Kochen (links) und Gasdurchleitung (rechts).....	26
Abbildung 3.2:	Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) der Produkte der Reduktion von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ bei 24 °C und 70 °C im Vergleich zum Ausgangsstoff.	27
Abbildung 3.3:	Rekonstruierte reziproke Schichten eines Kristalls nach der Pseudomorphose von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ zu Bi_3Ni bei 24 °C.....	28
Abbildung 3.4:	Deiodierter $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristall mit Vierpunkt-Kontaktierung.	29
Abbildung 3.5:	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands eines dehalogenierten $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalls im Vergleich zu einem Pulverpressling aus fragmentierten ${}^1_\infty[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Fasern (links) und Strom-Spannungs-Kennlinien eines dehalogenierten $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ -Kristalls bei unterschiedlichen Temperaturen (rechts).....	30
Abbildung 3.6:	Kritisches Magnetfeld in Abhängigkeit von der Probenorientierung (θ) im Magnetfeld bei $T = 0,33$ K.....	31

Abbildung 3.7:	Elektronenmikroskopische Abbildungen von einem $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ -Kristall (a) und mehreren $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristallen (c-d).....	32
Abbildung 3.8:	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5^{[86]}$ (links) und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (Mitte) mit gleicher Skalierung und Blickrichtung entgegen b	33
Abbildung 3.9:	Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) von Zwischen- bzw. Nebenprodukten der Reduktion von Bismutsubhalogeniden mit $n\text{BuLi}$	37
Abbildung 3.10:	Möglicher Reaktionsmechanismus der Pseudomorphose.	38
Abbildung 3.11:	REM-Abbildungen von Nadelenden der $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristalle.....	38
Abbildung 3.12:	Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ auf der Basis der Modelle $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (links) und $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$ (rechts).....	40
Abbildung 3.13:	Bandstruktur für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$	41
Abbildung 3.14:	-ICOHP für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$	42
Abbildung 3.15:	ELI-D-Basins zwischen den rautenförmig angeordnete Ni-Atomen eines intermetallischen Stabs in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ berechnet auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$	44
Abbildung 3.16:	ELI-D-Basin zwischen den Bi_{axial} -Atomen eines intermetallischen Stabs in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ berechnet auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$	44
Abbildung 3.17:	ELI-D-Basins zwischen den Bi- und Ni-Atomen der konzentrischen Röhren eines intermetallischen Stabs in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ berechnet auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$	44
Abbildung 3.18:	Eindimensionale intermetallische Teilstrukturen von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (links) und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_n$ ($n = 1$ oder 2 ; rechts).....	45
Abbildung 3.19:	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ (literaturbekannt: links; Neubestimmt: Mitte) und eines partiell reduzierten Kristalls (rechts) mit gleicher Skalierung.	46

Abbildung 3.20:	REM-Abbildungen der Seitenflächen eines $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ -Kristalls vor (a) und eines $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ -Kristalls nach der reduktiven Pseudomorphose (b) sowie eines $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristalls (c).....	49
Abbildung 3.21:	Thermogramme (DSC) von zwei pulverförmigen $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ -Proben aufgenommen mit unterschiedlichen Heizraten.	50
Abbildung 3.22:	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2^{[85]}$ (links) und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ (rechts).....	51
Abbildung 3.23:	Strang flächenverknüpfter quadratischer $[\text{SNi}_{8/2}]$ -Antiprismen in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$	54
Abbildung 3.24:	Ramanspektren von $\alpha\text{-ErS}_2$, $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$, $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 633 bei Raumtemperatur.	56
Abbildung 3.25:	Vergleich der ${}^\infty[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stäbe in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2^{[85]}$ (links) und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ (rechts).....	56
Abbildung 3.26:	Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ unter der Annahme der der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln.....	58
Abbildung 3.27:	Bandstruktur für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ unter der Annahme der der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln.....	59
Abbildung 3.28:	Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes parallel zur Nadelachse (entlang c) eines $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ -Kristalls.	60
Abbildung 3.29:	Temperatur- und Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von pulverförmigem $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$	61
Abbildung 3.30:	ELI-D-Basins zwischen Schwefelatomen sowie zwischen den Nickelatomen der inneren Röhre und den umgebenden Atomen eines ${}^\infty[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]$ -Stabs.	62

- Abbildung 3.31:** COHP berechnet für S–S-Wechselwirkungen (oben) sowie Ni–S-Wechselwirkungen (unten) in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ (links) bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ (rechts) unter der Annahme der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln. 63
- Abbildung 3.32:** COHP berechnet für Ni–Ni-Wechselwirkungen (oben) sowie Bi–Ni- und Bi–Bi-Wechselwirkungen (unten) in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$ (links) bzw. $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ (rechts) unter der Annahme der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln..... 64
- Abbildung 3.33:** Uunterschiedliche ELI-D-Lokalisierungsdomänen zwischen Paaren von Nickelatomen eines ungefüllten $\text{Ni}_{8/2}$ -Antiprismas sowie zwischen der Ni-Röhre und einem Schwefelatomen..... 65
- Abbildung 3.34:** Eindimensionale intermetallische Teilstrukturen von Bi_3Ni (links) $\text{Bi}_9\text{M}_2\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ und $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; rechts)..... 66
- Abbildung 3.35:** Thermogramme (DSC): erste Aufheizung eines Phasengemisches von BiI_3 und Bi_4Rh ($\text{Bi} : \text{Rh} : \text{I} = 9 : 3 : 2$) von RT bis auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ (+10 K/min, orangefarbene Linie) sowie zweite Aufheizung (+2 K/min, rote Linie) von RT bis auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließender Abkühlung (–2 K/min, blaue Linie). 67
- Abbildung 3.36:** Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ synthetisiert nach der optimierten Synthesevorschrift im Vergleich zu einem simulierten Pulverröntgendiffraktogramm basierend auf den literaturbekannten kristallographischen Daten.^[78]..... 68
- Abbildung 3.37:** Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) der Reaktionsprodukte nach der reduktiven Behandlung von $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (blau: $-18\text{ }^\circ\text{C}$, grün: $4\text{ }^\circ\text{C}$, rot: $24\text{ }^\circ\text{C}$). 70
- Abbildung 3.38:** Koordinationsumgebungen der Rhodiumatome in $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ und Bi_4Rh 70

Abbildung 4.1:	Thermogramm (DSC): Aufheizung eines Phasengemisches von Bi, BiI ₃ und PtI ₂ (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) mit 2 K/min von RT bis auf 800 °C.....	72
Abbildung 4.2:	Thermogramm (DSC): Aufheizung (+2 K/min; rote Linie) von RT bis auf 800 °C von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ und anschließende Abkühlung bis RT (–2 K/min; blaue Linie). Der abgeschätzte Ostwald-Miers-Bereich ist in grün markiert.....	73
Abbildung 4.3:	Pulverröntgendiffraktogramm (CuK _{α1}) von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ synthetisiert nach der optimierten Synthesevorschrift im Vergleich zu einem simulierten Pulverröntgendiffraktogramm basierend auf der Neubestimmten, geordneten Kristallstruktur von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇	74
Abbildung 4.4:	Projektion der Neubestimmten, geordneten Kristallstruktur von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇	75
Abbildung 4.5:	Stapelung der Schichten und Kombination ihrer Schichtsymmetrien in Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇	76
Abbildung 4.6:	REM-Abbildungen der typischen Morphologie der Kristallen von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ (a und b) sowie der Produkte nach der Behandlung mit <i>n</i> BuLi bei verschiedenen Temperaturen für jeweils zwei Tage (c: 24 °C mit 14 eq <i>n</i> BuLi; d: 24 °C mit 70 eq <i>n</i> BuLi; e: 45 °C mit 67 eq <i>n</i> BuLi; f: 70 °C mit 67 eq <i>n</i> BuLi).....	78
Abbildung 4.7:	Modell der mittleren Kristallstruktur eines teilweise umgewandelten Kristalls von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇	79
Abbildung 4.8:	Kristallstruktur von Bi ₁₂ Pt ₃ I ₅ ermittelt aus Röntgenbeugungsexperimenten an einem teilweise umgewandelten Kristall von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇	80

Abbildung 4.9:	HRTEM-Abbildungen von der Umwandlungsregion (Mitte) einer $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domäne zu einer $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domäne in einem Kompositkristall sowie von einer ausgerichteten $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Domäne (links [010]-Zone) und einer ausgerichteten $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Domäne (rechts $[\bar{2}10]$ -Zone).....	81
Abbildung 4.10:	HRTEM-Abbildungen eines $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Kristalls, der durch die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ bei 45°C innerhalb von zwei Tagen synthetisiert wurde.....	82
Abbildung 4.11:	Thermische Analyse (DSC; 5 K/min) einer $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ -Probe, die durch die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ bei 45°C synthetisiert wurde.	85
Abbildung 4.12:	Strukturbeziehungen zwischen $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ (links) und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ (rechts).....	86
Abbildung 4.13:	Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ auf der Grundlage eines $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ -Kristalls nach der topochemischen Transformation bei 45 °C mit 67 eq $n\text{BuLi}$ innerhalb von zwei Tagen.....	87
Abbildung 4.14:	Überlagerung der triklinen Struktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit der kleineren orthorhombischen Einheitszelle von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$	88
Abbildung 4.15:	Zustandsdichten und elektronische Bandstrukturen entlang der Γ -Z-Richtungen, also senkrecht zu den Schichten, für $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ (links) und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ (rechts).....	90
Abbildung 4.16:	REM-Abbildung der typischen Morphologie eines Kristalls von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ nach der reduktiven Behandlung mit 67 eq $n\text{BuLi}$ bei 70 °C für zwei Tage.	91
Abbildung 4.17:	Ausschnitte aus der Neubestimmten Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$	93
Abbildung 4.18:	Gruppe-Untergruppe-Beziehung ^[159] zwischen dem CdI_2 -Typ ^[162] und der Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$	95

Abbildung 4.19:	QTAIM Basins für zwei Pt-Atome eines Platindreiecks.	96
Abbildung 5.1:	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91] und Bi_4Rh ^[149]	97
Abbildung 5.2:	Thermogramme (DSC) einer Pulvermischung von Bi_4Rh und BiBr_3 (Stoffmengenverhältnis 2:1).	98
Abbildung 5.3:	Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) des Produktes der Reduktion von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ im Vergleich zum verwendeten Ausgangsstoff.	100
Abbildung 5.4:	Thermogramme (DSC) einer Pulvermischung von Bi_4Rh und BiCl_3 (oben; Stoffmengenverhältnis 3:0,7, geringer Überschuss an Bismut) und einer phasenreinen Probe von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (unten).	101
Abbildung 5.5:	Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) der Reaktionsprodukte nach der reduktiven Behandlung von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (blau: 24 °C, grün: 45 °C, rot: 70 °C).	103
Abbildung 5.6:	REM-Abbildungen und Ausschnitte der Kristallstrukturen des Edukts $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links) und des Substitutionsproduktes $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ (= $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ ^[171] , rechts).	104
Abbildung 5.7:	REM-Abbildungen der Kanten von Einkristallen des Edukts $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links) und des Substitutionsproduktes $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ (rechts).	105
Abbildung 5.8:	Das intermetallische Netzwerk von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Bi}$).	107
Abbildung 5.9:	Zustandsdichte und elektronische Bandstruktur entlang ausgewählter Richtungen für $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links) und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ (rechts).	108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Wyckoff-Lagen, Besetzungsparameter, Ortskoordinaten und isotroper U_{iso} (/ pm ²) bzw. äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (/ pm ²) für die Atome in Bi ₂₈ Ni ₂₅ .	34
Tabelle 3.2:	Synopse über kristallographische und strukturelle Daten von Bi ₂₈ Ni ₂₅ I ₅ und Bi ₂₈ Ni ₂₅ .	35
Tabelle 3.3:	Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsparameter der Bi _{axial} -Atome und Raumgruppentypen der Modelle für die quantenchemischen Rechnungen zu Bi ₂₈ Ni ₂₅ I ₅ und Bi ₂₈ Ni ₂₅ .	39
Tabelle 3.4:	Synopse über kristallographische und strukturelle Daten von Bi ₈ Ni ₈ SI und Bi ₈ Ni ₈ SI _{0,5} .	48
Tabelle 3.5:	Synopse über kristallographische und strukturelle Daten von Bi ₈ Ni ₈ SI ₂ ^[85] und Bi ₈ Ni ₈ S.	53
Tabelle 3.6:	Wyckoff-Lagen, Besetzungsparameter, Ortskoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in Bi ₈ Ni ₈ S.	54
Tabelle 3.7:	Wyckoff-Lagen, Koordinaten der S-Atome und Raumgruppen der Modelle für die quantenchemischen Rechnungen zu Bi ₈ Ni ₈ SI ₂ und Bi ₈ Ni ₈ S.	57
Tabelle 3.8:	DSC-Signale der ersten Aufheizung eines Phasengemisches von BiI ₃ und Bi ₄ Rh (Bi : Rh : I = 9 : 3 : 2) von RT bis auf 400 °C (+10 K/min) sowie zweite Aufheizung (+2 K/min) von RT bis auf 500 °C und anschließender Abkühlung (–2 K/min).	67
Tabelle 4.1:	DSC-Signale der Aufheizung eines Phasengemisches von Bi, BiI ₃ und PtI ₂ (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) mit 2 K/min von RT bis auf 800 °C.	72
Tabelle 4.2:	DSC-Signale der Aufheizung (+2 K/min) von RT bis auf 800 °C von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ und anschließende Abkühlung bis RT (–2 K/min).	73
Tabelle 4.3:	Synopse über kristallographische und strukturelle Daten für die neubestimmte, geordnete Kristallstruktur sowie die	

literaturbekannte ^[88] Strukturbeschreibung (kursiv) von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und für $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$	84
Tabelle 4.4: DSC-Signale der ersten bzw. zweiten Aufheizung einer $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ - Probe (synthetisiert bei 45 °C) mit 5 K/min von RT bis auf 500 °C.....	85
Tabelle 4.5: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Atome in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$	93
Tabelle 4.6: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) und Winkel (/ °) in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$	94
Tabelle 5.1: Synopse über kristallographische und strukturelle Daten von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91] und $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$	102
Tabelle 5.2: Synopse der Strukturdaten von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$	106
Tabelle 5.3: Gemittelte Mulliken-Ladungen chemisch ähnlicher Atomgruppen für $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$, $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ und $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ (= $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$).....	109

Publikationen

Zeitschriftenbeiträge

Low-Temperature Topochemical Transformation of $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ into the Layered Honeycomb Metal $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$

M. Kaiser, B. Rasche, A. Isaeva, U. Kaiser, M. Ruck,
Chem. - Eur. J. **2014**, akzeptiert.

$\text{Bi}_2\text{Pt}(\text{hP}9)$ by Low-Temperature Reduction of $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$: Reinvestigation of the Crystal Structure and Chemical Bonding Analysis

M. Kaiser, A. I. Baranov, M. Ruck,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, akzeptiert.

The Topochemical Pseudomorphosis of a Chloride into a Bismuthide

M. Kaiser, B. Rasche, M. Ruck,
Angew. Chem. **2014**, 126, 3319–3323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3254 – 3258.

Crystal growth and real structure effects of the first weak 3D stacked topological insulator $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$

B. Rasche, A. Isaeva, A. Gerisch, M. Kaiser, W. V. d. Broek, C. T. Koch, U. Kaiser, M. Ruck,
Chem. Mater. **2013**, 25, 2359 – 2364.

Sanfte Festkörperchemie

M. F. Groh, M. Heise, M. Kaiser, M. Ruck,
Nachrichten aus der Chemie **2013**, 61, 26 – 29.

Metastable $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ by Reductive Pseudomorphosis of $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$

M. Kaiser, A. Isaeva, R. Skrotzki, U. Schwarz, M. Ruck,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2011**, 637, 2026 – 2032.

A Metastable Metal with Decagonal Local Symmetry by Low Temperature Pseudomorphosis

M. Kaiser, A. Isaeva, M. Ruck,

Angew. Chem. **2011**, *123*, 6302–6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6178 – 6180.

High-Yield Synthesis and Structure of Double-Walled Bismuth-Nanotubes

R. Boldt, M. Kaiser, D. Köhler, F. Krumeich, M. Ruck,

Nano Lett. **2010**, *10*, 208 – 210.

Posterbeiträge

Unprecedented Flexibility of a Dense Intermetallic Framework

M. Kaiser, M. Ruck,

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, *640*, 2385.

Low-Temperature Topochemical Transformation of Bi₁₃Pt₃I₇

M. Kaiser, M. Ruck,

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, *640*, 2384.

Real-Structure Effects in 3D Weak Topological Insulators

A. Isaeva, B. Rasche, M. Kaiser, M. Ruck, W. Van den Broek, C. T. Koch, U. Kaiser

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, *640*, 2380.

The Layered Structure of Bi₁₄Rh₃I₉

B. Rasche, A. Gerisch, M. Kaiser, M. Ruck,

Z. Anorg. Allg. Chem. **2012**, *638*, 1597.

Metastable Intermetallic Phases via Topochemical Reactions

M. Kaiser, M. Ruck,

Z. Anorg. Allg. Chem. **2012**, *638*, 1598.

Anhang

A1 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Tabelle A1.1: Mittels energiedispersiver Elektronenspektroskopie bestimmte Zusammensetzungen von verschiedenen Bismutsubhalogeniden mit eindimensionaler intermetallischer Teilstruktur und den Produkten der Reduktion mit *n*BuLi.

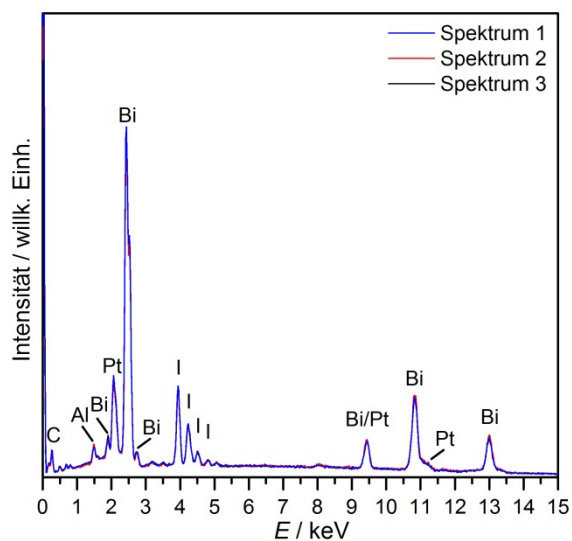
Verbindung	berechnet / Atom- %	gefunden / Atom- %
Bi ₁₂ Ni ₄ I ₃	Bi 63,2; Ni 21,0; I 15,8	Bi 72(2); Ni 16(2); I 12(1)
Bi ₃ Ni	Bi 75,0; Ni 25,0	Bi 72(2); Ni 28(2)
		Iod wurde nicht gefunden.
Bi ₂₈ Ni ₂₅ I ₅	Bi 48,3; Ni 43,1; I 8,6	Bi 52(3); Ni 41(2); I 6(1)
Bi ₂₈ Ni ₂₅	Bi 52,8; Ni 47,2	Bi 57(1); Ni 43(1)
		Iod wurde nicht gefunden.
Bi ₈ Ni ₈ SI	Bi 44,4; Ni 44,4; S 5,6; I 5,6	Bi 48(1); Ni 42(1); S 5,0(7); I 5,1(3)
Bi ₈ Ni ₈ SI ₁₋₈	($\delta = 0$): Bi 44,4; Ni 44,4; S 5,6; I 5,6 ($\delta = 1$): Bi 47,1; Ni 47,1; S 5,9; I 0,0	Bi 48(1); Ni 44(1); S 5,4(7); I 3,2(3)
Bi ₉ Rh ₂ I ₃ / Reduktion mit <i>n</i> BuLi-Überschuss bei –18 °C über 7 d	Bi 64; Rh 14; I 21	Bi 71(3); Rh 15(2); I 14(2)
2 Bi ₄ Rh + Bi aus Bi ₉ Rh ₂ I ₃ / Reduktion mit <i>n</i> BuLi-Überschuss bei 24 °C	Bi 82; Rh 18	Bi 81(2); Rh 17(2); I 1,5(4)

Tabelle A1.2: Mittels energiedispersiver Elektronenspektroskopie bestimmte Zusammensetzungen von Bi₁₃Pt₃I₇ und Produkten der Reduktion mit *n*BuLi bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

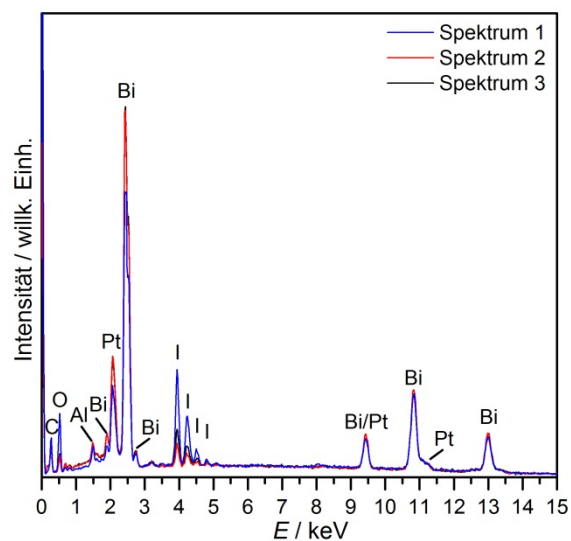
Verbindung	berechnet / Atom- %	gefunden* / Atom- %
Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇	Bi 56,5; Pt 13,0; I 30,4	Bi 55(2); Pt 13(1); I 32(2)
Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ nach der Behandlung mit 4 eq <i>n</i> BuLi bei 24 °C	Bi 56,5; Pt 13,0; I 30,4	Bi 62(13); Pt 16(6); I 22(13)
Bi ₁₂ Pt ₃ I ₅ aus der Reduktion von Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ mit 14 eq <i>n</i> BuLi bei 45 °C	Bi 60,0; Pt 15,0; I 25,0;	Bi 60(2); Pt 16(1); I 24(1)
Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ nach der Behandlung mit 67 eq <i>n</i> BuLi bei 70 °C		Bi 79(1); Pt 21(1)
		Iod wurde nicht gefunden.

*Die Fehler wurden für jedes Element anhand der individuellen mittleren Fehlergrenze und der Standardabweichung für mehrere Spektren ermittelt. Die Fehlerfortpflanzung wurde für die Berechnung des Stoffmengenverhältnisses beachtet.

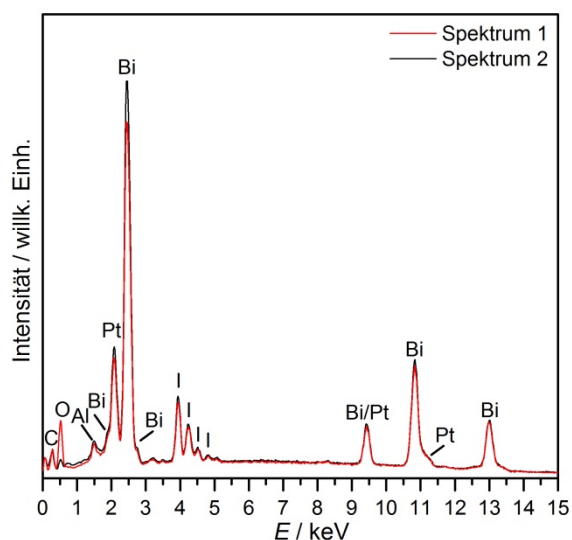
a)



b)



c)



d)

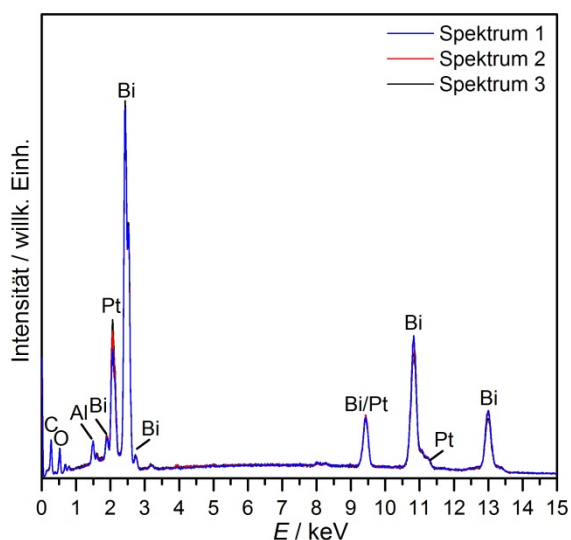


Abbildung A1.3: EDX Spektren und Elementzusammensetzung (L-Serien).

Spektren a) $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$; b) $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ nach der Behandlung mit 4 eq nBuLi bei 24 °C; c) $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ aus der Reduktion von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit 14 eq nBuLi bei 45 °C; d) $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ nach der Behandlung mit 67 eq nBuLi bei 70 °C. Die Signale von C, O, Al stammen von dem verwendeten Aluminium-Probenhaltern mit Kohlenstofffilm.

Tabelle A1.4: Mittels energiedispersiver Elektronenspektroskopie bestimmte Elementzusammensetzungen eines Kristalls von $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$, der durch topochemische Reduktion von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ synthetisiert wurde.

Verbindung	berechnet / Atom- %	gefunden*
$\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$	Bi 82,4; Rh 17,6	Bi(M) 83(2); Rh(L) 17(2) Chlor wurde nicht gefunden.

*Die Fehler wurden für jedes Element anhand der individuellen mittleren Fehlergrenze und der Standardabweichung für mehrere Spektren ermittelt. Die Fehlerfortpflanzung wurde für die Berechnung des Stoffmengenverhältnisses beachtet.

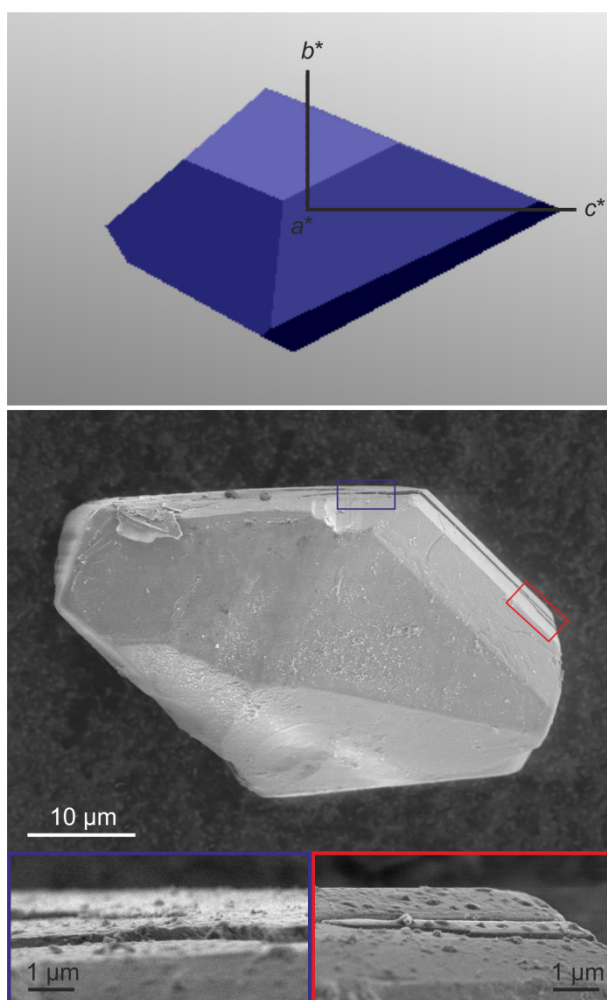


Abbildung A1.5: Model der optimierten Kristallbeschreibung (oben) und REM-Abbildung (unten) von zwei $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ -Kristallen, die durch die reduktive Pseudomorphose von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ erhalten wurden. Die a^* und a -Achsen weisen in die Richtung der kleinsten Ausdehnung des Kristalls. Die Risse im Kristall treten somit ungefähr senkrecht zur a -Achse auf.

A2 Chemische Analysen

Tabelle A2.1: Mittels elementspezifischer Analysenmethoden (ICP-OES, ICP-MS, CGHE und Ionenchromatographie; siehe Kapitel 2.4.2) bestimmte Elementzusammensetzungen.

Verbindung	berechnet / Atom-%	gefunden / Atom-%
$\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$	Bi 48,3; Ni 43,1; I 8,6	Bi 48(1); Ni 42(1); I 9,4(4)
$\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$	Bi 52,8; Ni 47,2	Bi 52,5(2); Ni 46,9(2); I 0,6(1) Der Anteil an Lithium in der Probe war geringer als 0,05 Masse-% (Nachweisgrenze).
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_2$	Bi 42,1; Ni 42,1; S 5,3; I 10,5	Bi 42,2(6); Ni 42,5(6); S 4,7(3); I 9,7(3)
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$	Bi 47,1; Ni 47,1; S 5,9	Bi 48,2(7); Ni 47,2(7); S 4,1(8); I 0,53(5) Reste von Lithium wurden zu ca. 0,1 Masse-% der Probe bestimmt.
$\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$	Bi 56,5; Pt 13,0; I 30,4	Bi 56,7(4) ; Pt 12,6(2) ; I 30,6(4) Der Anteil an Lithium in der Probe war geringer als 0,3 Masse-% (Nachweisgrenze).
$\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5^*$	Bi 60,0; Pt 15,0; I 25,0	Bi 59,8(6) ; Pt 13,6(3) ; I 26,5(6) Der Anteil an Lithium in der Probe war geringer als 0,3 Masse-% (Nachweisgrenze).
$\text{Bi}_2\text{Pt}^{**}$	Festes Reaktionsprodukt: 3 Bi_2Pt + 7 Bi: Bi 81,3; Pt 18,7, Verhältnis Bi : Pt = 4,33	Bi 40,0(3) ; Pt 9,8(2) ; I 0,21(2) ; O 49,9(3). Verhältnis Bi : Pt = 4,08 Der Anteil an Lithium in der Probe war geringer als 0,3 Masse-% (Nachweisgrenze).
$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$	Bi 70,6; Rh 17,6; Cl 11,8	Bi 69,5(5) ; Rh 17,3(3) ; Cl 13,3(3)
$\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$	Bi 82,4; Rh 17,6	Bi 76,6(3) ; Rh 19,8(3) ; Cl 3,7(1). Lithium wurde nicht gefunden.

* Die Probe „ $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ “ wurde durch die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit vier Äquivalenten $n\text{BuLi}$ bei 45 °C in zwei Tagen hergestellt. Das als Nebenprodukt gebildete Bismut wurde nicht abgetrennt.

** Die Probe „ Bi_2Pt “ wurde durch die topochemische Umwandlung von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit 67 Äquivalenten $n\text{BuLi}$ bei 70 °C in zwei Tagen hergestellt. Das als Nebenprodukt gebildete Bismut wurde nicht abgetrennt. Sauerstoff wird aufgrund der Oxidation des fein verteilten Bismuts in der Probe gefunden.

A3 Pulverröntgendiffraktometrie

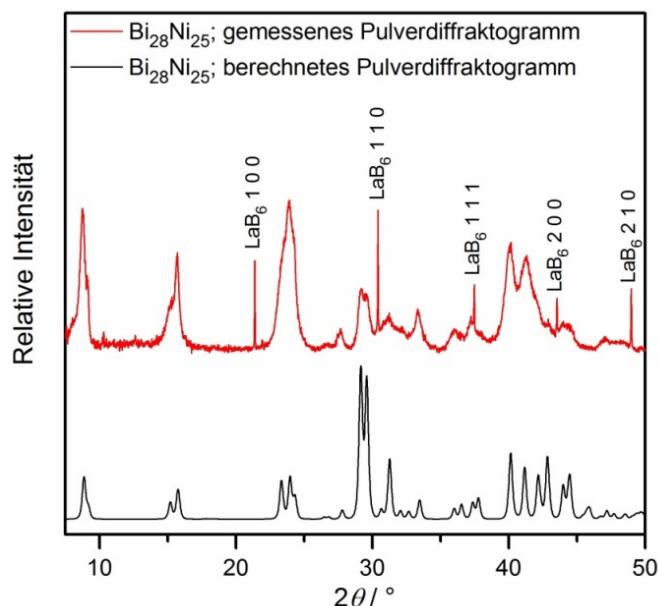


Abbildung A3.1: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ im Vergleich zu einem simulierten Diffraktogramm basierend auf der Einkristallstruktur.^[127] Als interner Standard wurde LaB_6 ^[178] verwendet, dessen Reflexe markiert sind. Es sind keine kristallinen Verunreinigungen in der pulverförmigen Probe von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ erkennbar.

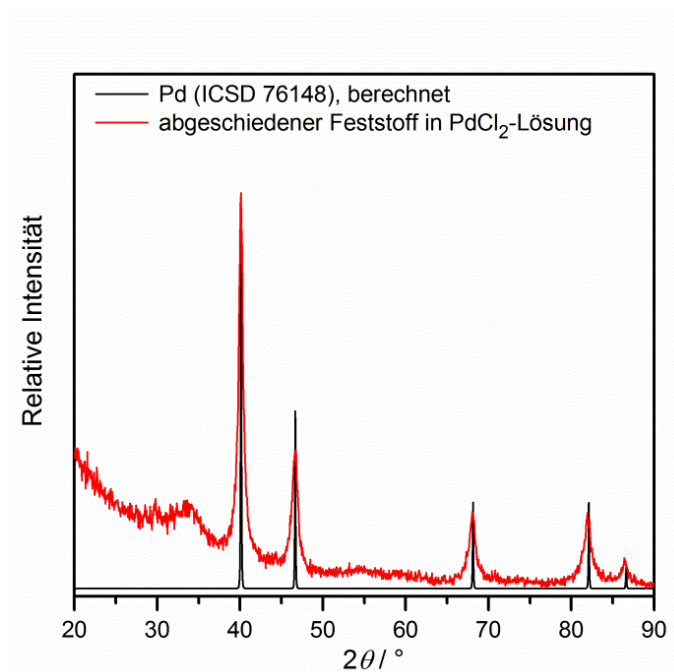


Abbildung A3.2: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) des in einer wässrigen PdCl_2 -Lösung gebildeten elementaren Palladiums. Bei der Deaktivierung mit Ethanol einer Reaktionsmischung nach erfolgter Reduktion eines Bismutsubhalogenids ($\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$) mit $n\text{BuLi}$ in n -Hexan wurde unter anderem Wasserstoff gebildet, der die Pd(II) -Kationen reduzierte.

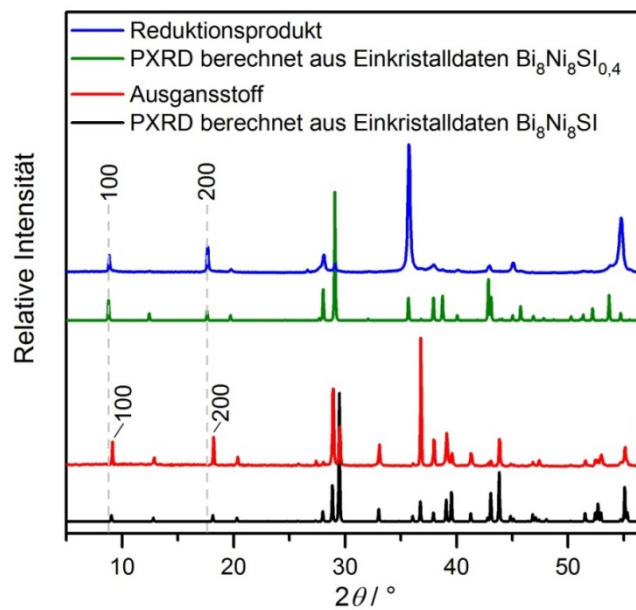


Abbildung A3.3: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ im Vergleich zu einem simulierten Diffraktogramm basierend auf der Einkristallstruktur von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$ ^[84] sowie Pulverröntgendiffraktogramm der Reduktionsproduktes im Vergleich zu einem simulierten Diffraktogramm basierend auf der Einkristallstruktur eines teilweise reduzierten Einkristalls.^[127] Die relativen Intensitäten unterscheiden sich zwischen den simulierten und gemessenen Pulverröntgendiffraktogramm aufgrund der großen Formanisotropie der Kristallite im Pulver.

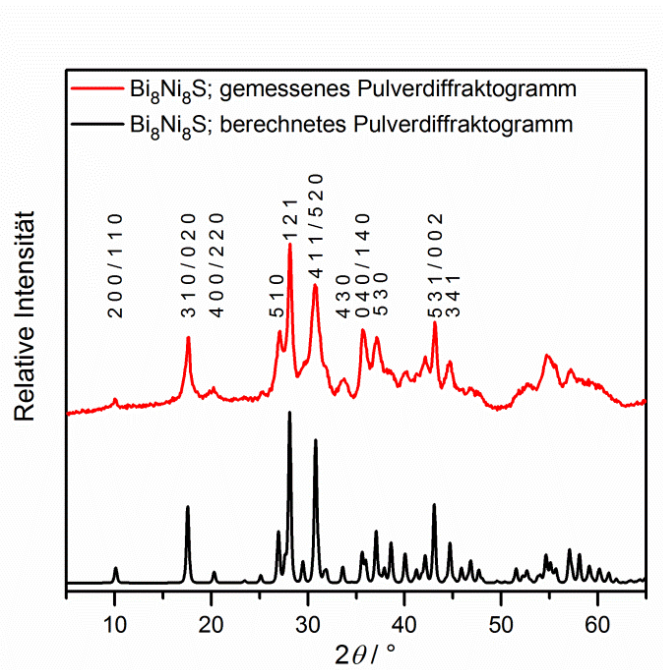


Abbildung A3.4: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ im Vergleich zu einem simulierten Diffraktogramm basierend auf der Einkristallstruktur.^[127] Es sind keine kristallinen Verunreinigungen in der pulverförmigen Probe von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ erkennbar.

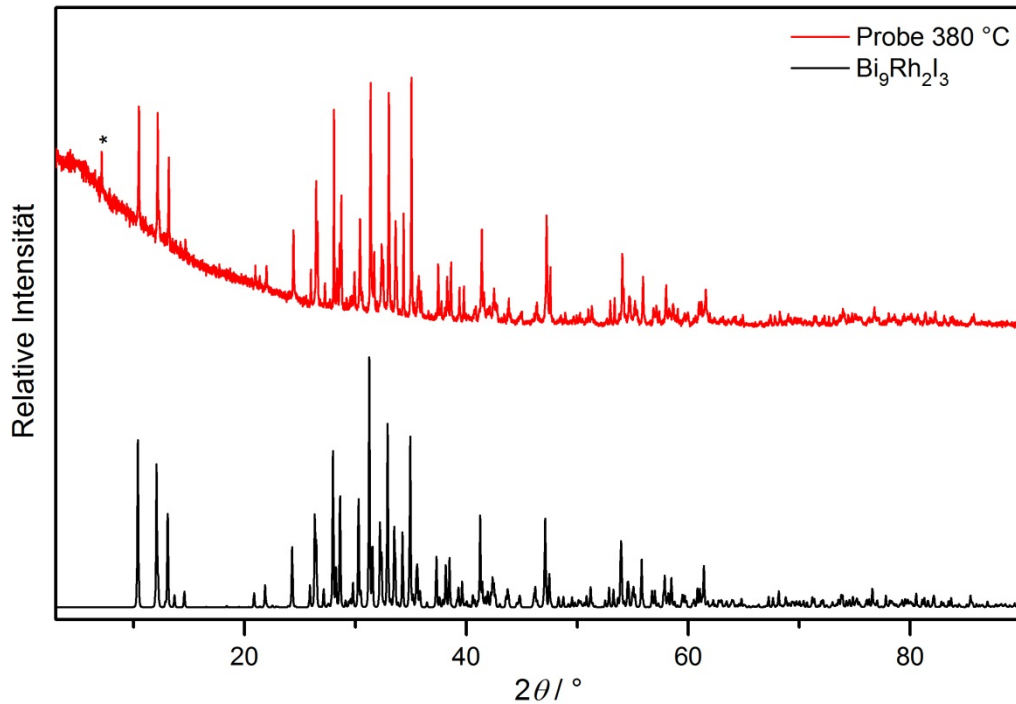


Abbildung A3.5: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) eines Phasengemisches von BiI_3 und Bi_4Rh ($\text{Bi} : \text{Rh} : \text{I} = 9 : 3 : 2$) nach der Temperung bei 470 °C für 7 d. Der markierte Reflex (*) deutet eine geringfügige Verunreinigung mit $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ ^[89] an.

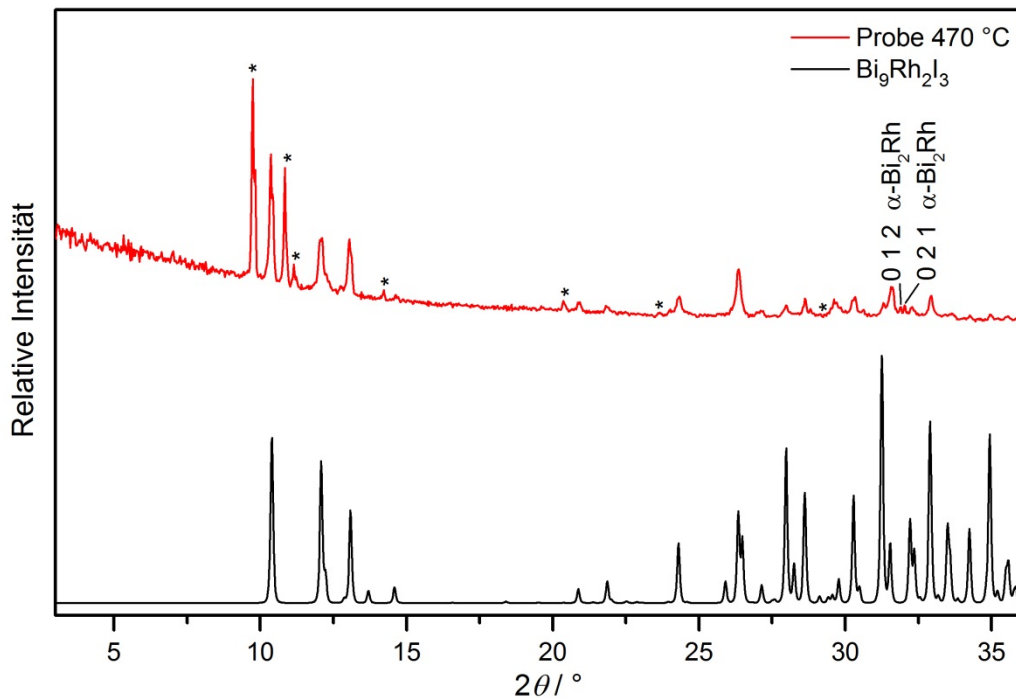


Abbildung A3.6: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) eines Phasengemisches von BiI_3 und Bi_4Rh ($\text{Bi} : \text{Rh} : \text{I} = 9 : 3 : 2$) nach der Temperung bei 470 °C für 7 d. Zwei Reflexe (beschriftet) deuten geringe Anteile von $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ ^[174] im Phasengemisch an. Nichtindizierte Reflexe sind mit je einem Stern markiert. Sie gehören vermutlich zu einer noch unbekannten Hochtemperaturphase.

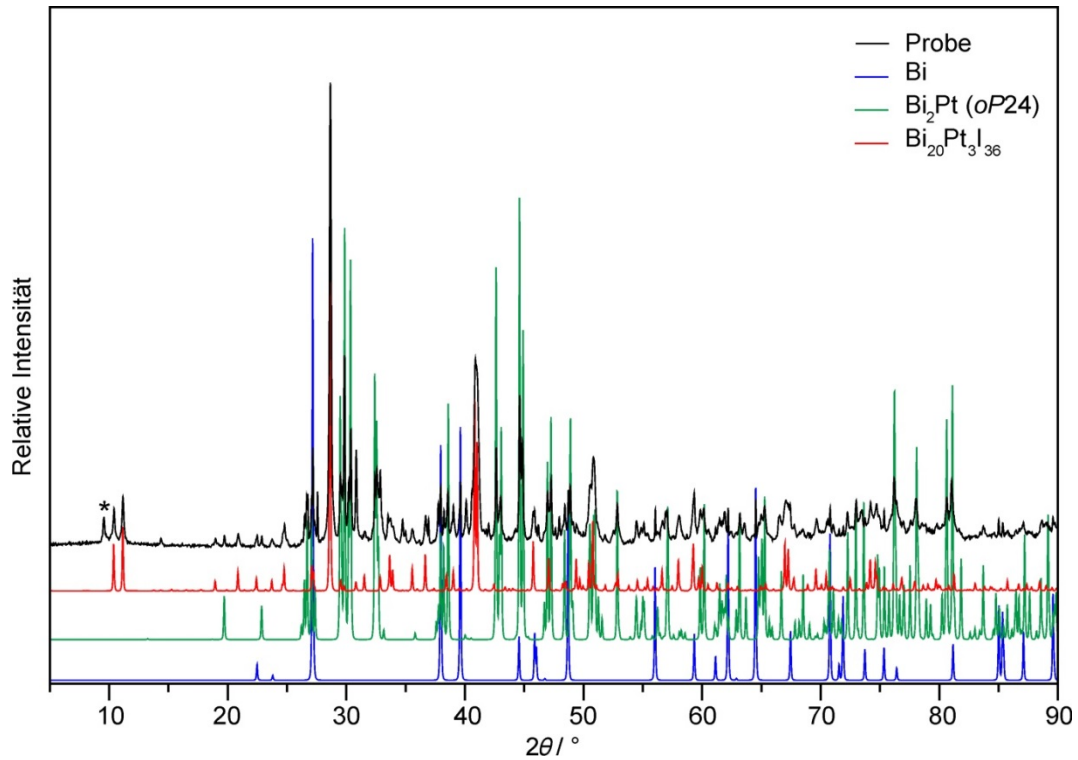


Abbildung A3.7: Pulverröntgendiffraktogramm (CuK_{α1}) eines Phasengemisches von Bi, BiI₃ und PtI₂ (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) nach der Temperung bei 220 °C für 1 d. Nichtindizierte Reflexe sind mit Stern markiert.

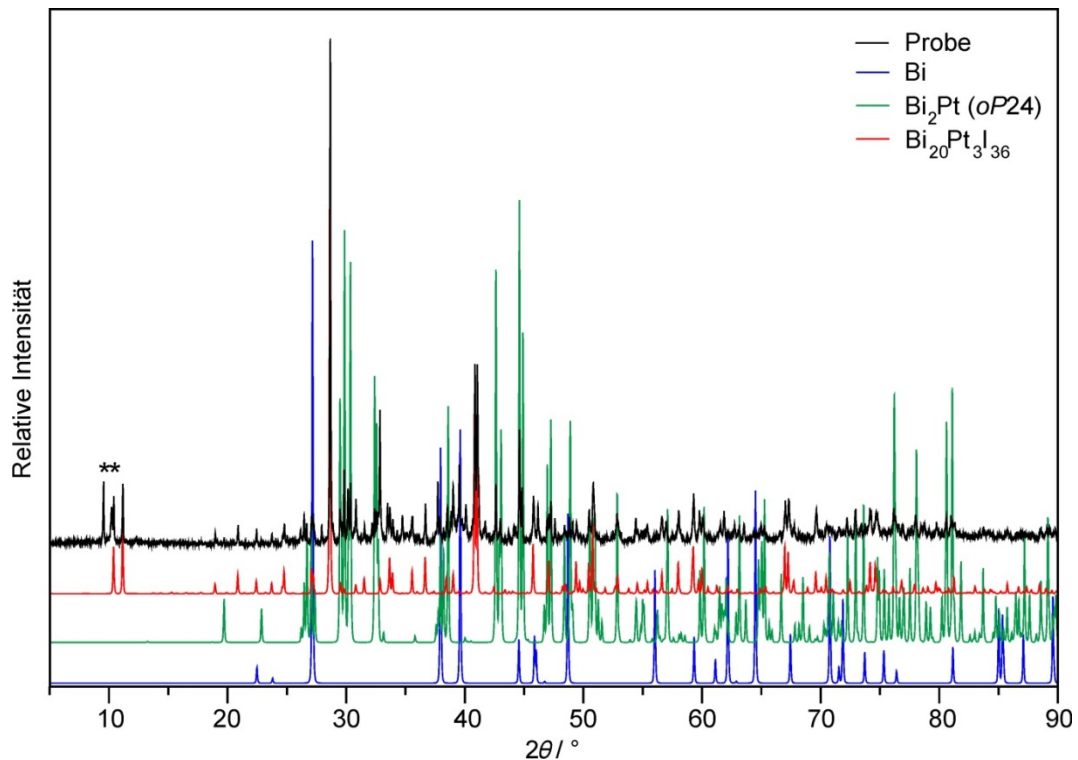


Abbildung A3.8: Pulverröntgendiffraktogramm (CuK_{α1}) eines Phasengemisches von Bi, BiI₃ und PtI₂ (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) nach dem Aufheizen in einem DSC-Experiment (+2 K/min) bis 300 °C und sofortigem schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur. Während der Abkühlung fand dennoch die Phasenumwandlung Bi₂Pt(cP12) zu Bi₂Pt(oP24) statt. Nichtindizierte Reflexe sind mit Stern markiert.

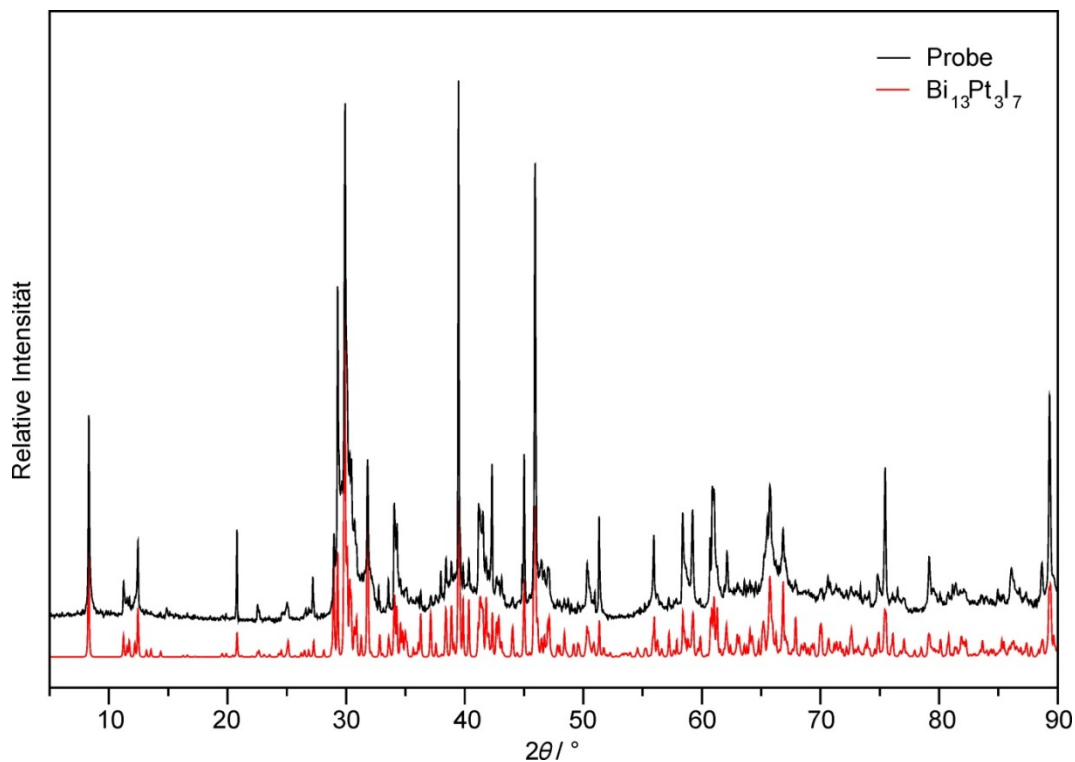


Abbildung A3.9: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) eines Phasengemisches von Bi, BiI_3 und PtI_2 (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) nach der Temperung bei 380 °C für 1 d. Das simulierte Pulverröntgendiffraktogramm für $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ bezieht sich auf die literaturbekannten kristallographischen Daten.^[88]

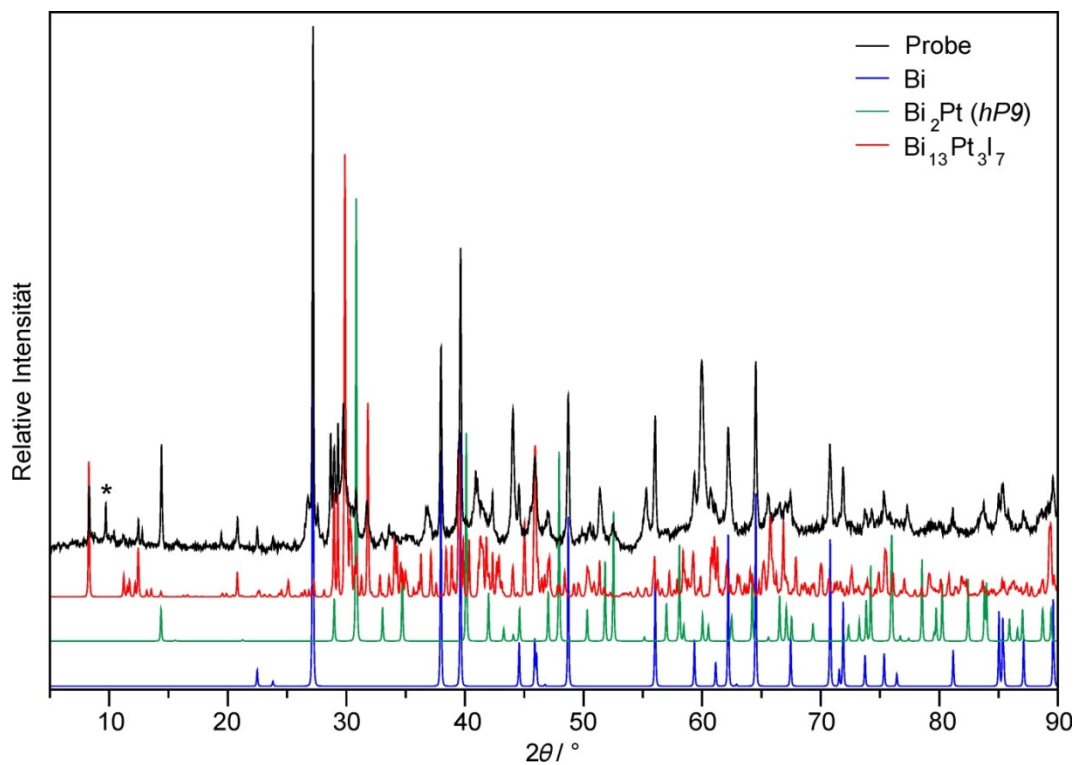


Abbildung A3.10: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) eines Phasengemisches von Bi, BiI_3 und PtI_2 (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) nach der Temperung bei 500 °C für 1 d. Nichtindizierte Reflexe sind mit Stern markiert.

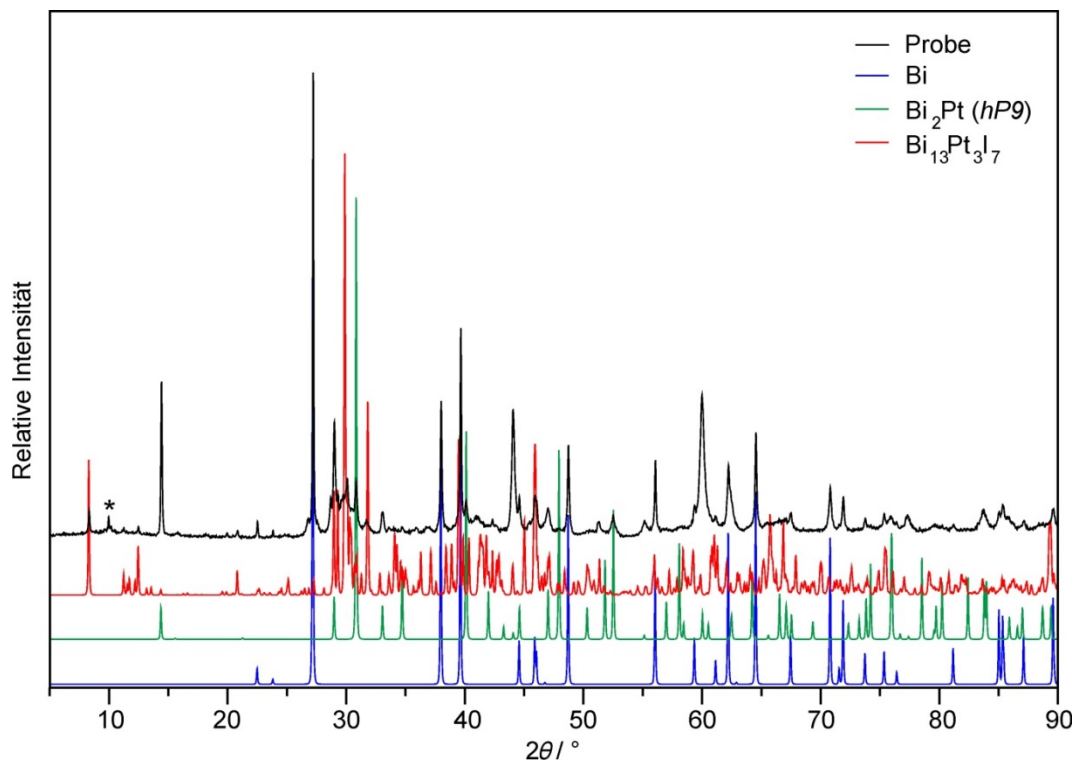


Abbildung A3.11: Pulverröntgendiffraktogramm (CuK_{α1}) eines Phasengemisches von Bi, BiI₃ und PtI₂ (Bi : Pt : I = 13 : 3 : 7) nach der Temperung bei 640 °C für 1 d. Nichtindizierte Reflexe sind mit Stern markiert.

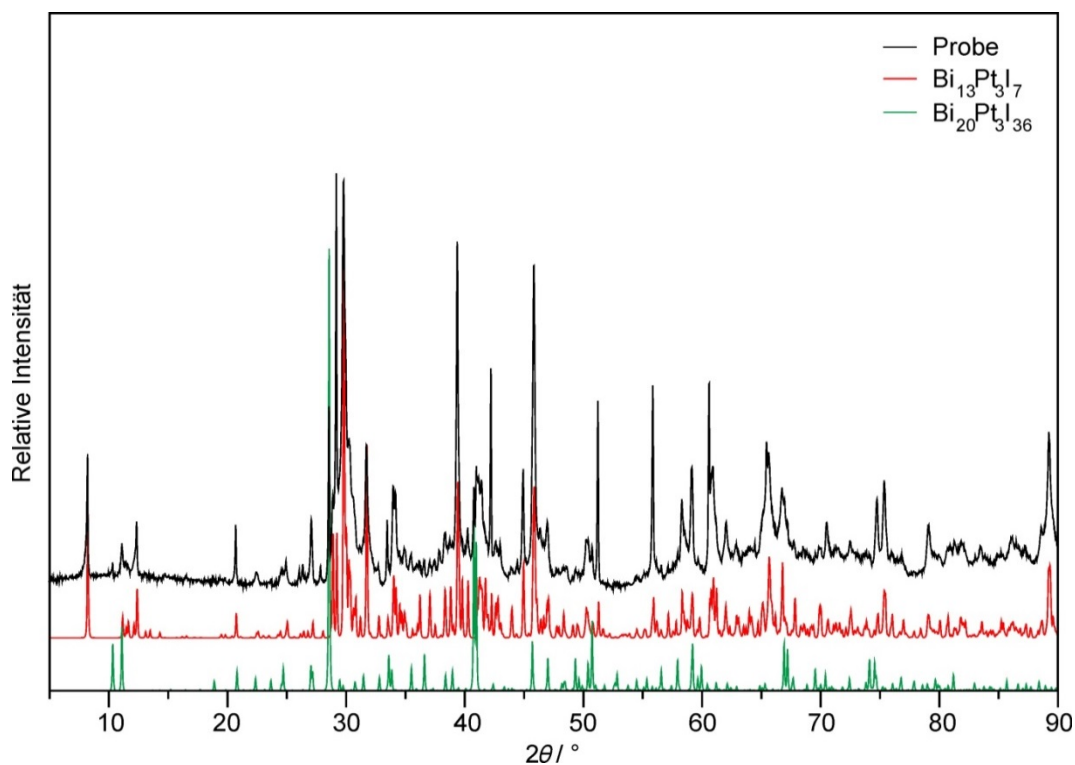


Abbildung A3.12: Pulverröntgendiffraktogramm (CuK_{α1}) von Bi₁₃Pt₃I₇ nach der peritektischen Zersetzung und anschließender Rekristallisation in einem DSC-Experiment.

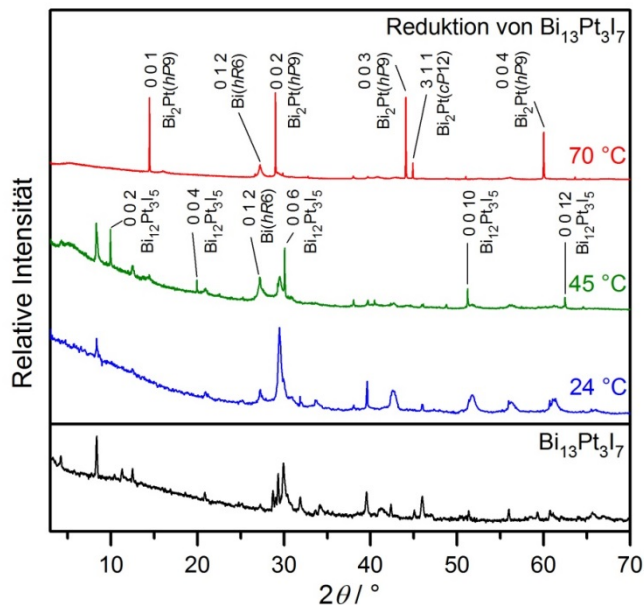


Abbildung A3.13: Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ synthetisiert nach der optimierten Synthesevorschrift im Vergleich zu den Produkten nach der Reduktion mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

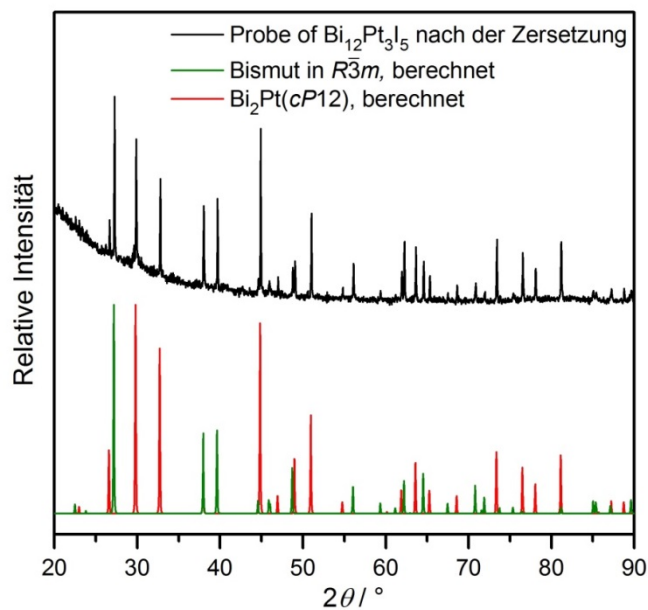


Abbildung A3.14: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ nach der peritektischen Zersetzung bei der 1. Aufheizung (bis 250 °C; Heizrate: +5 K/min) in einem DSC-Experiment und anschließender schneller Abkühlung auf Raumtemperatur.

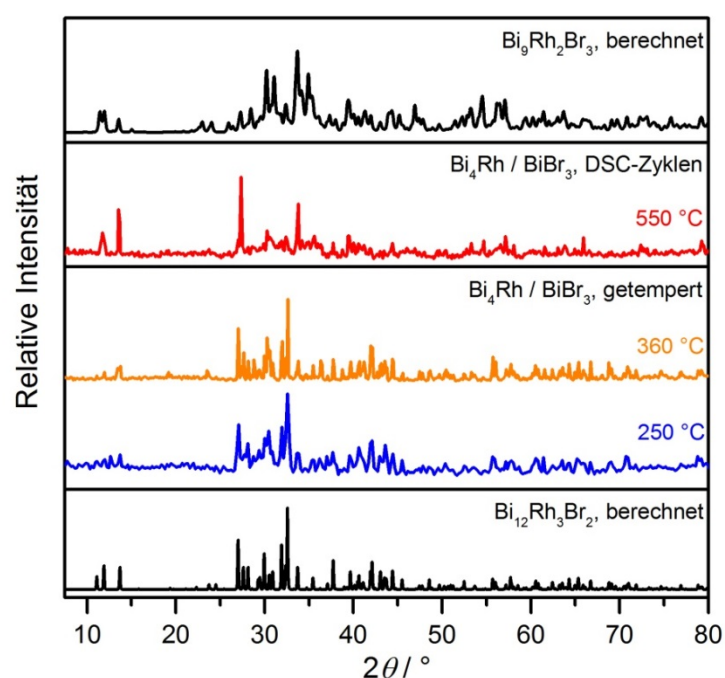


Abbildung A3.15: Pulverröntgendiffraktogramme ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) der getemperten Mischungen von Bi_4Rh und BiBr_3 im Stoffmengenverhältnis 2:1. Bei 250 °C werden schwache Reflexe von Bi_7RhBr_8 ^[76] und bei 360 °C Reflexe von $\text{Bi}_{11,28}\text{RhBr}_{12,28}$ ^[72] neben dem Reflexmuster $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ beobachtet. Nach mehreren DSC-Zyklen mit 2 K/min bis 550 °C wird $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{Br}_3$ im Pulverröntgendiffraktogramm gefunden. Die simulierten Pulverröntgendiffraktogramme von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91] und $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{Br}_3$ ^[78] wurden aus den literaturbekannten kristallographischen Daten berechnet.^[127]

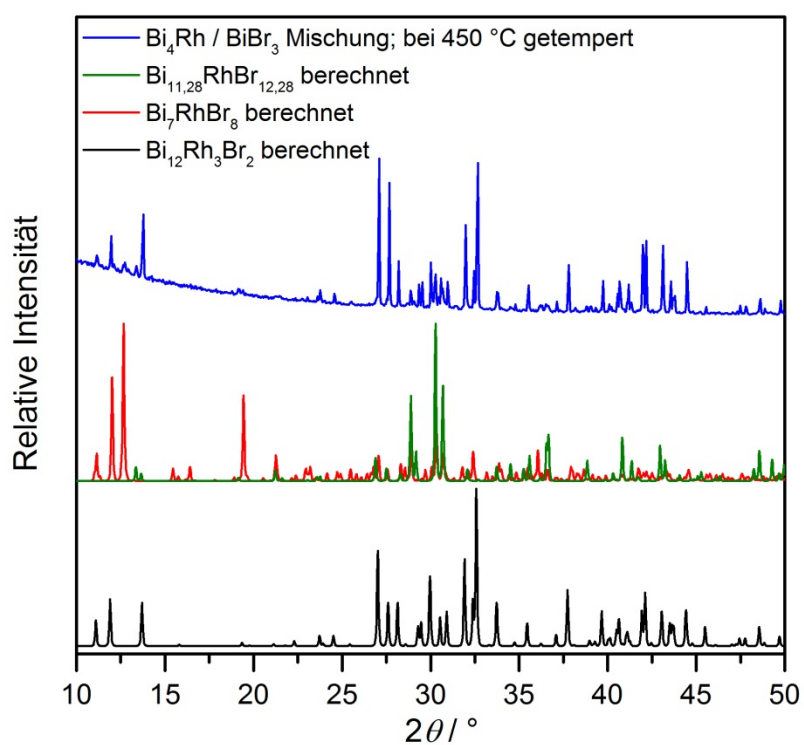


Abbildung A3.16: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ im Vergleich zu simulierten Pulverröntgendiffraktogrammen von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91], Bi_7RhBr_8 ^[76] und $\text{Bi}_{11,28}\text{RhBr}_{12,28}$ ^[72] berechnet aus den literaturbekannten kristallographischen Daten.^[127]

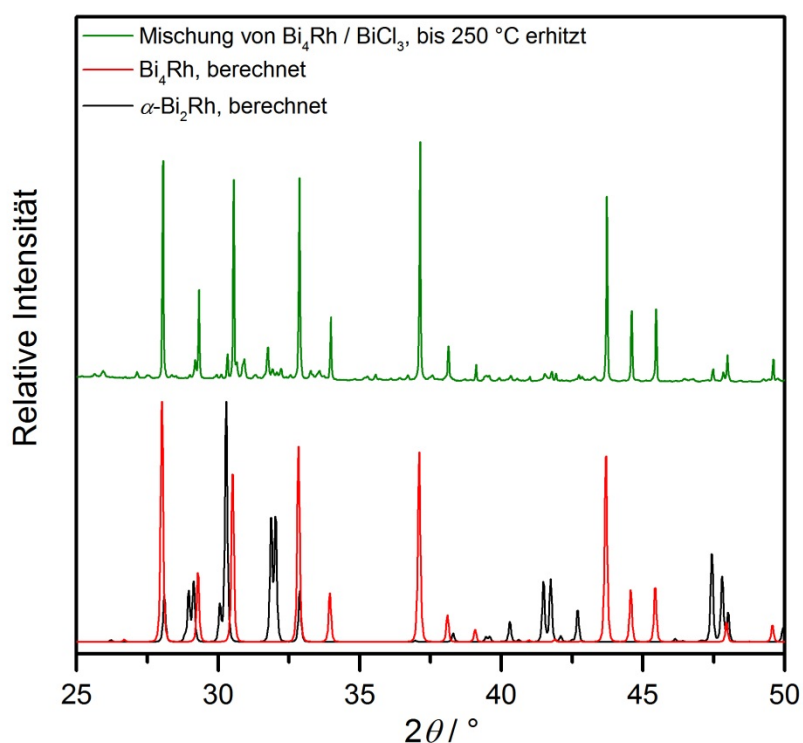


Abbildung A3.17: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) einer Mischung von Bi_4Rh und BiCl_3 im Stoffmengenverhältnis 3:0,7 nach dem Aufheizen in einem DSC-Experiment bis 250 °C und sofortigem schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur. Die simulierten Pulverröntgendiffraktogramme von Bi_4Rh ^[149] und $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ ^[174] wurden aus den literaturbekannten kristallographischen Daten berechnet.^[127] Zusätzliche schwache Reflexe ordnen sich intermediär gebildeten Bismutsubchloriden wie Bi_6Cl_7 ^[179], $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ^[180], or $\text{Bi}_{11,7}\text{RhCl}_{12,7}$ ^[72] zu.

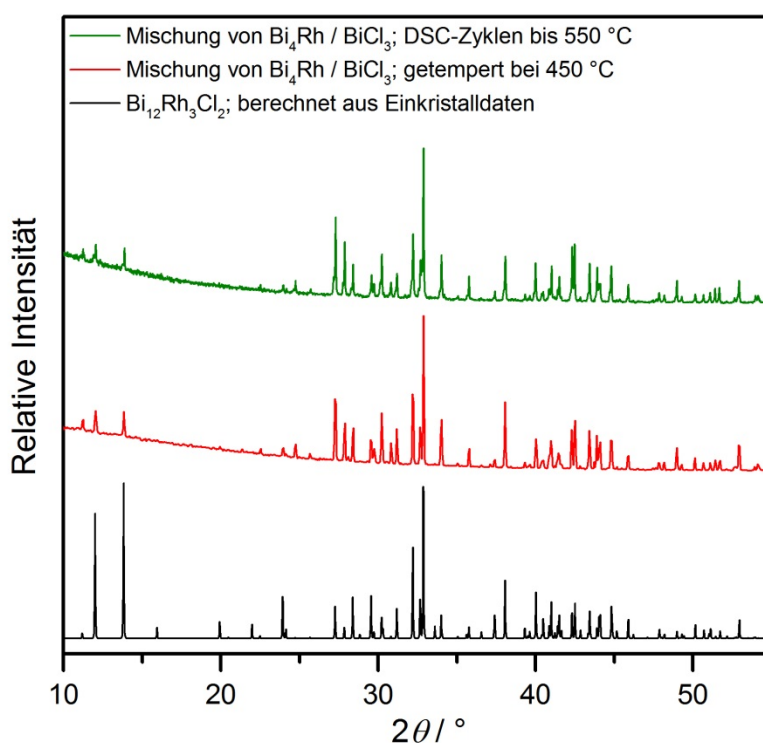


Abbildung A3.18: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ nach mehreren DSC-Zyklen bis $550\text{ }^\circ\text{C}$ sowie präpariert durch Temperung bei $450\text{ }^\circ\text{C}$. Die Abweichungen in den Reflexintensitäten sind eine Folge der Formanisotropie der Kristalle und der bevorzugten Orientierung dieser auf der flachen Probenhalterung bei der Datensammlung in Reflektionsstellung. Das simulierte Pulverröntgendiffraktogramme für $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ wurde aus den Einkristalldaten berechnet.^[127]

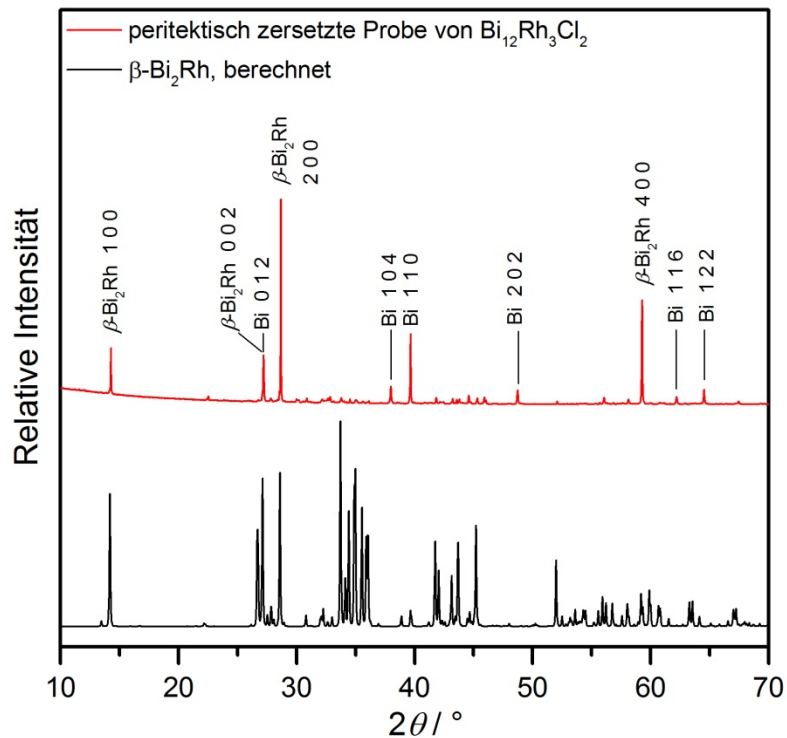


Abbildung A3.19: Pulverröntgendiffraktogramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) einer Probe von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$, die bei der Aufheizung bis $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt und anschließend schnell bis Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Die $h00$ -Reflexe von $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ sind besonders intensiv aufgrund der bevorzugten Orientierung der Kristalle auf der flachen Probenhalterung bei der Datensammlung in Reflektionsstellung. Die Reflexe des Bismuts sind mit ihren Indices markiert. BiCl_3 wurde nicht im Regulus gefunden, da es bei der Abkühlung an der Glaswand kristallisiert. Die Kristallite an der Glaswand werden an Luft zu BiOCl umgesetzt, dass in einem weiteren Pulverröntgendiffraktogramm identifiziert werden konnte. Das simulierte Pulverröntgendiffraktogramm für $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ ^[175] wurde aus literaturbekannten kristallographischen Daten berechnet.^[127]

A4 Kristallographische und strukturelle Daten

Tabelle A4.1: Kristallographische und strukturelle Daten für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$.

Summenformel	$\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$
Molare Masse	7319,19 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Imma</i> (Nr. 74)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 0,8$
Gitterparameter	$a = 1924(1) \text{ pm}$ $b = 421,9(2) \text{ pm}$ $c = 1165,6(5) \text{ pm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 946,2(8) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 10,28 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	nadelförmig, schwarz
Größe des Kristalls	$0,202 \times 0,006 \times 0,005 \text{ mm}^3$
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 54,4^\circ$ $-12 \leq h \leq 12, -28 \leq k \leq 27, -49 \leq l \leq 55$
Temperatur	$T = 296(1) \text{ K}$
Absorptionskorrektur	Multiscan Absorptionskorrektur
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 113,4 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor
gemessene / unabhängige Reflexe	1367 / 605
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,040, R_\sigma = 0,074$
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	605 / 0 / 37
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(422 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,044$ $R_1(\text{alle } F_o^2) = 0,086$ $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0,058$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 1,15$
min. / max. Restelektronendichte:	$-3,2 / 2,8 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Tabelle A4.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, Besetzungsparameter und Koeffizienten U_{ij} (/ pm²) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente bzw. isotroper Auslenkungsparameter für die Atome in Bi₂₈Ni₂₅. Für alle Atome gilt $U_{12} = U_{23} = 0$. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	W.-L.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Bes.	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{eq}, U_{iso}
Bi1	4 <i>e</i>	1/2	1/4	0.8706(1)	354(4)	640(10)	127(8)	301(9)	0	354(4)
Bi2	8 <i>i</i>	0,36999(6)	3/4	0.80190(9)	324(3)	411(7)	100(5)	462(7)	193(6)	324(3)
Bi3	8 <i>i</i>	0,29014(5)	1/4	0.61100(9)	296(3)	183(5)	105(5)	599(8)	144(6)	296(3)
Bi4	4 <i>a</i>	1/2	1/2	1/2	160(20)					160(20)
Bi5	8 <i>h</i>	1/2	0,662(1)	0,4967(3)	200(10)					200(10)
Ni1	4 <i>e</i>	1/2	3/4	0.7165(3)	200(10)	300(30)	40(20)	250(30)	0	200(10)
Ni2	8 <i>i</i>	0.4235(2)	1/4	0.6763(3)	257(8)	250(20)	80(20)	440(20)	10(20)	257(8)
Ni3	8 <i>i</i>	0.3780(2)	3/4	0.5686(3)	258(8)	170(20)	130(20)	470(20)	-20(20)	258(8)

Tabelle A4.3a: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in Bi₂₈Ni₂₅ und Bi₂₈Ni₂₅I₅ [86].

<i>A</i> : Bi ₂₈ Ni ₂₅ I ₅ [86]			<i>B</i> : Bi ₂₈ Ni ₂₅			$\Delta = (B-A) / A$
Ni1–Ni2;2 ⁱⁱ (=Ni2–Ni1;1 ⁱ)	4 ×	259,3(3)	Ni1–Ni2;2 ⁱⁱ ;2 ^{viii} ;2 ^{ix}	4 ×	261,5(2)	
Ni2–Ni3;3 ⁱ (=Ni3–Ni2;2 ⁱⁱ)	4 ×	260,4(3)	Ni2–Ni1;1 ⁱ	2 ×	261,5(2)	
Ni3–Ni4;4 ⁱⁱ (=Ni4–Ni3;3 ⁱ)	4 ×	259,9(3)	Ni2–Ni3;3 ⁱ	2 ×	260,6(3)	
Ni4–Ni5;5 ⁱ (=Ni5–Ni4;4 ⁱⁱ)	4 ×	261,5(3)	Ni3–Ni2;2 ⁱⁱ	2 ×	260,6(3)	
Ni1–Ni5 ^{vi} ;5 ^{vii} (=Ni5–Ni1 ^{vi} ;1 ^{vii})	4 ×	261,8(2)	Ni3–Ni3 ^x ;3 ^{xi}	2 ×	264,7(4)	
Mittelwert Ni—Ni		261(1)	Mittelwert Ni—Ni		262(1)	±0 %
Bi1–Ni1;1 ⁱ	2 ×	277,9(3)	Bi1–Ni1;1 ⁱ	2 ×	277,0(3)	
Bi1–Ni2		274,6(4)	Bi1–Ni2;2 ^{viii}	2 ×	270,1(4)	
Bi1–Ni5 ^{vi}		275,1(4)	Bi2–Ni1	1 ×	269,2(2)	
Bi2–Ni1		270,2(4)	Bi2–Ni2 2 ⁱⁱ	2 ×	276,7(2)	
Bi2–Ni2;2 ⁱⁱ	2 ×	277,5(3)	Bi2–Ni3	1 ×	272,4(4)	
Bi2–Ni3		274,7(4)	Bi3–Ni2	1 ×	267,6(4)	
Bi3–Ni2		269,2(4)	Bi3–Ni3	2 ×	274,8(2)	
Bi3–Ni3;3 ⁱ	2 ×	275,7(3)	Bi3–Ni3 ^x	1 ×	269,1(3)	
Bi3–Ni4		272,1(4)				
Bi4–Ni3		272,0(4)				
Bi4–Ni4;4 ⁱⁱ	2 ×	276,1(3)				
Bi4–Ni5		273,8(4)				
Bi5–Ni1 ^{vi}		273,2(4)				
Bi5–Ni4		270,8(4)				
Bi5–Ni5;5 ⁱ	2 ×	276,3(3)				
Mittelwert Ni—Bi_{außen}		275(3)	Mittelwert Ni—Bi_{außen}		273(3)	-1 %

Tabelle A4.3b: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ [86]. Fortsetzung.

A: Bi ₂₈ Ni ₂₅ I ₅ [86]			B: Bi ₂₈ Ni ₂₅		Δ =(B–A) / A	
Bi6–Ni5 ^{vi}		251,7(5)	Bi5–Ni3;3 ^{ix}	2 ×	252,0(4)	
Bi6–Ni1 ^{vi}		253,2(5)	Bi5–Ni2 ⁱⁱⁱ ;2 ^{xi}	2 ×	252,4(5)	
Bi6–Ni3 ^{vi}		253,4(5)	Bi5–Ni1		258,9(6)	
Bi6–Ni4		256,6(5)	Bi5–Ni3 ⁱⁱⁱ ;3 ^x	2 ×	301,8(4)	
Bi6–Ni2		257,6(5)	Bi5–Ni1 ⁱⁱⁱ		303,3(5)	
Bi6–Ni5		300,5(5)	Bi5–Ni2 (=Bi5 ^{viii} –Ni2)	2 ×	309,3(4)	
Bi6–Ni2 ^{vi}		301,7(5)				
Bi6–Ni4 ^{vi}		302,3(5)				
Bi6–Ni1		304,3(5)				
Bi6–Ni3		305,8(5)				
Mittelwert Ni—Bi6		279(24)	Mittelwert Ni—Bi5		279(26)	±0 %
Bi7–Ni5;5 ^{vi}	2 ×	269,6(4)	Bi4–Ni1;1 ⁱⁱⁱ	2 ×	273,6(4)	
Bi7–Ni1;1 ^{vi}	2 ×	272,4(4)	Bi4–Ni2;2 ⁱⁱⁱ ;2 ^{viii} ;2 ^{xi}	4 ×	273,9(3)	
Bi7–Ni4;4 ^{vi}	2 ×	272,9(4)	Bi4–Ni3;3 ⁱⁱⁱ ;3 ^{ix} ;3 ^x	4 ×	269,5(3)	
Bi7–Ni2;2 ^{vi}	2 ×	273,0(4)				
Bi7–Ni3;3 ^{vi}	2 ×	273,3(4)				
Mittelwert Ni—Bi7		272(1)	Mittelwert Ni—Bi4		272(2)	±0 %
Ni—Bi _{axial} (gewichtet)		277(17)	Ni—Bi _{axial} (gewichtet)		277(18)	±0 %
Bi1–Bi2, 2 ⁱ (= Bi2–Bi1, 1 ⁱⁱ)	4 ×	339,0(2)	Bi1–Bi2;2 ⁱ ;2 ^{viii} ;2 ^{ix} ;	4 ×	336,9(2)	
Bi2–Bi3;3 ⁱⁱ (= Bi3–Bi2, 2 ⁱ)	4 ×	338,4(1)	Bi2–Bi1;1 ⁱⁱ	2 ×	336,9(2)	
Bi3–Bi4, 4 ⁱ (= Bi4–Bi3, 3 ⁱⁱ)	4 ×	341,8(1)	Bi2–Bi3;3 ⁱⁱ	2 ×	343,0(2)	
Bi4–Bi5;5 ⁱⁱ (= Bi5–Bi4, 4 ⁱ)	4 ×	338,0(1)	Bi3–Bi2;2 ⁱ	2 ×	343,0(2)	
Bi1–Bi5 ^{vi} ;5 ^{xiv} (= Bi5–Bi1 ^{vi} ;1 ^{xiv})	4 ×	339,8(1)	Bi3–Bi3 ^x ;3 ^{xi}	2 ×	333,9(2)	
Mittelwert Bi _{außen} —Bi _{außen}		339(1)	Mittelwert Bi _{außen} —Bi _{außen}		338(3)	±0 %
Bi6–Bi6 ^{xiii}		338(1)	Bi5–Bi5 ^{viii}		347,5(9)	
Bi6–Bi7 ⁱ		354,0(6)	Bi5–Bi4 ⁱⁱ		353,6(5)	
Bi7–Bi6 ^{xiv} , 6 ⁱⁱ	2 ×	354,0(6)	Bi4–Bi5 ^{xii}	2 ×	353,7(5)	
Bi _{axial} —Bi _{axial} ≥		338(1)	Bi _{axial} —Bi _{axial} ≥		347,5(9)	+3 %
Bi3–Bi3 ^{xv}		378,6(2)	Bi1–Bi1 ^{iv} ;1 ^v	2 ×	368,1(3)	
Bi5–Bi5 ^{iv}		368,1(2)	Bi2–Bi3 ^{vi} ;3 ^{vii} (= Bi3–Bi2 ^{vi} ;2 ^{vii})	4 ×	387,0(2)	
			Bi3–Bi3 ^{vi}		359,0(3)	
Bi _{außen} ···Bi _{außen} ≥		356,1(2)	Bi _{außen} ···Bi _{außen} ≥		359,0(3)	–2 %

Die Mittelwerte sind mit der Standardabweichung der Mittelung (in Klammern) angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte wurde vernachlässigt.

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind:

- | | | | |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| (i) $x, y-1, z;$ | (ii) $x, y+1, z;$ | (iii) $1-x, 1-y, 1-z;$ | (iv) $1-x, -y, 2-z;$ |
| (v) $1-x, 1-y, 2-z;$ | (vi) $1/2-x, 1/2-y, 3/2-z;$ | (vii) $1/2-x, 3/2-y, 3/2-z;$ | (viii) $1-x, 1/2-y, z;$ |
| (ix) $1-x, 3/2-y, z;$ | (x) $x, y-1/2, 1-z;$ | (xi) $x, y+1/2, 1-z;$ | (xii) $x, y-2, 1-z;$ |
| (xiii) $x, 1-y, z;$ | (xiv) $1/2-x, -y-1/2, 3/2-z$ | (xv) $1-x, -y, 1-z$ | |

Tabelle A4.4: Kristallographische und strukturelle Daten für Bi₈Ni₈SI. In der Strukturverfeinerung wurde ein Anteil des Spiegelzwillings von 6,6 % errechnet.

Summenformel	Bi ₈ Ni ₈ SI
Molare Masse	2300,48 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, <i>P</i> 4 (Nr. 75)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 1
Gitterparameter	<i>a</i> = <i>b</i> = 977,4(1) pm <i>c</i> = 419,89(6) pm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	<i>V</i> = 401,1(1) × 10 ⁶ pm ³
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 9,52 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	nadelförmig, silbern
Größe des Kristalls	0,110 × 0,015 × 0,014 mm ³
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK _α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$5,89^\circ \leq 2\theta \leq 66,44^\circ$ $-15 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 15, -5 \leq l \leq 6$
Zwillingsmatrix, Zwillingsselement	[1 0 0; 0 -1 0; 0 0 1], Spiegelung an <i>ac</i> -Ebene
Temperatur	<i>T</i> = 296(1) K
Absorptionskorrektur	Multiscan Absorptionskorrektur
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 98,5 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren
gemessene / unabhängige Reflexe	2886 / 1414
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> _{int} = 0,028, <i>R</i> _σ = 0,047
Vollständigkeit	97,1 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von <i>F</i> ² , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	1414 / 1 / 44
Gütwerte der Verfeinerung	<i>R</i> ₁ (1221 <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)) = 0,026 <i>R</i> ₁ (alle <i>F</i> _o ²) = 0,036 <i>wR</i> ₂ (alle <i>F</i> _o ²) = 0,029 <i>Goof</i> (für <i>F</i> ²) = 0,98 Flack-Parameter <i>x</i> = 0,066(1)
min. / max. Restelektronendichte:	-1,5 / 1,9 e × 10 ⁻⁶ pm ⁻³

Tabelle A4.5: Kristallographische und strukturelle Daten für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$ auf der Grundlage eines verzwilligten, teilweise deidierten Kristalls von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}$. In der Strukturverfeinerung wurde ein Anteil des Spiegelzwillings von ca. 36 % errechnet. Die Inversionszwillinge lassen sich zudem formal einführen, ändern jedoch das Strukturmodell und die Gütewerte der Verfeinerung nur unwesentlich und wurden daher vernachlässigt. Der Anteil des Spiegelzwillings würde sich dabei auf ca. 23 % verringern und der Inversionszwilling des Spiegelzwillings einen Anteil von ca. 13 % erhalten, während der Anteil des Inversionszwillings zum Hauptindividuum zu ca. 3 % verfeinert würde.

Summenformel	$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{SI}_{0,5}$
Molare Masse	2237,03 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P4$ (Nr. 75)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = b = 1005,6(9) \text{ pm}$ $c = 419,5(4) \text{ pm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 424,2(8) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 8,76 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	nadelförmig, silbern
Größe des Kristalls	$0,29 \times 0,03 \times 0,03 \text{ mm}^3$
Messeinrichtung	STOE IPDS-II, Zweikreisdiffraktometer Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$9,06^\circ \leq 2\theta \leq 50,48^\circ$ $-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -4 \leq l \leq 4$
Zwillingsmatrix, Zwillingselement	$[1\ 0\ 0; 0\ -1\ 0; 0\ 0\ 1]$, Spiegelung an ac -Ebene
Temperatur	$T = 296(1) \text{ K}$
Absorptionskorrektur	numerisch nach Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 92,1 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz-, und Polarisationsfaktoren, Extinktion ($x = 2,4(8) \times 10^{-3}$)
gemessene / unabhängige Reflexe	3238 / 672
Gütewerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,120, R_\sigma = 0,075$
Vollständigkeit	95,0 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	672 / 1 / 46
Gütewerte der Verfeinerung	$R_1(486\ F_o > 4\ \sigma(F_o)) = 0,069$ $R_1(\text{alle } F_o^2) = 0,088$ $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0,161$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 1,16$ Flack-Parameter $x = 0,36(1)$
min. / max. Restelektronendichte:	$-1,9 / 1,8 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Tabelle A4.6: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, Besetzungsparameter, Koeffizienten U_{ij} (/ pm²) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente Auslenkungsparameter oder isotrope Auslenkungsparameter für die Atome in Bi₈Ni₈SI und in Bi₈Ni₈SI_{0,5}. Die literaturbekannten Daten von Bi₈Ni₈SI^[84] sind kursiv geschrieben. Die Lagen der Iodatome in Bi₈Ni₈SI_{0,5} wurden mit festgelegten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert und die Besetzungsparameter freigegeben. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

At.	W.-L.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Bes.	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}, U_{iso}
Bi₈Ni₈SI												
Bi1	4 <i>d</i>	0,35926(3)	0,12354(4)	0,5031(5)	1	102(2)	203(2)	125(2)	-21(1)	10(10)	0(10)	143,5(8)
	4 <i>d</i>	<i>0,8762(2)</i>	<i>0,3589(2)</i>	<i>0,528(2)</i>	<i>1</i>	<i>205(9)</i>	<i>114(8)</i>	<i>182(10)</i>	<i>15(6)</i>	<i>-10(30)</i>	<i>30(30)</i>	<i>167(5)</i>
Bi2	4 <i>d</i>	0,17408(4)	0,33954(4)	0,0000(5)	1	196(2)	109(2)	122(2)	-29(1)	0(10)	-10(10)	142,1(8)
	4 <i>d</i>	<i>0,6604(2)</i>	<i>0,1737(2)</i>	<i>0,030(1)</i>	<i>1</i>	<i>118(8)</i>	<i>208(9)</i>	<i>180(10)</i>	<i>17(6)</i>	<i>-80(30)</i>	<i>100(30)</i>	<i>169(6)</i>
Ni1	4 <i>d</i>	0,0896(1)	0,1826(1)	0,505(1)	1	122(6)	142(6)	79(7)	6(4)	30(30)	-20(30)	115(3)
	4 <i>d</i>	<i>0,0888(6)</i>	<i>0,1829(6)</i>	<i>0,524(4)</i>	<i>1</i>	<i>140(30)</i>	<i>120(30)</i>	<i>100(30)</i>	<i>-4(19)</i>	<i>30(70)</i>	<i>0(70)</i>	<i>120(10)</i>
Ni2	4 <i>d</i>	0,1929(1)	0,0629(1)	-0,002(1)	1	140(6)	141(6)	66(7)	2(4)	10(30)	10(30)	116(3)
	4 <i>d</i>	<i>0,9371(6)</i>	<i>0,1935(6)</i>	<i>0,040(4)</i>	<i>1</i>	<i>160(30)</i>	<i>150(30)</i>	<i>160(30)</i>	<i>-30(20)</i>	<i>-70(90)</i>	<i>90(90)</i>	<i>160(10)</i>
S	1 <i>a</i>	0	0	0,250(2)	1	105(17)	105(17)	91(33)	0	0	0	100(10)
	1 <i>a</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,790(6)</i>	<i>1</i>	<i>10(50)</i>	<i>10(50)</i>	<i>60(120)</i>				<i>20(40)</i>
I	1 <i>b</i>	1/2	1/2	0,515(2)	1	616(9)	616(9)	572(19)	0	0	0	601(7)
	1 <i>b</i>	<i>1/2</i>	<i>1/2</i>	<i>0,563(9)</i>	<i>1</i>	<i>610(40)</i>	<i>610(40)</i>	<i>690(130)</i>				<i>640(40)</i>
Bi₈Ni₈SI_{0,5}												
Bi1	4 <i>d</i>	0,3462(3)	0,1296(4)	0,488(1)	1	640(20)	870(20)	390(20)	-100(20)	140(40)	-50(50)	630(10)
Bi2	4 <i>d</i>	0,1521(4)	0,3367(3)	0,000(1)	1	860(20)	630(20)	460(20)	-100(10)	10(50)	-40(50)	650(10)
Ni1	4 <i>d</i>	0,081(1)	0,182(1)	0,487(7)	1	620(60)	650(60)	580(70)	-20(40)	200(100)	-60(100)	620(30)
Ni2	4 <i>d</i>	0,184(1)	0,068(1)	-0,019(7)	1	610(60)	760(60)	500(80)	0(40)	200(100)	80(100)	620(30)
S	1 <i>a</i>	0	0	0,21(1)	1	900(200)	900(200)	100(200)	0	0	0	600(100)
I1	1 <i>b</i>	1/2	1/2	0,47(2)	0,39(3)							600
I2	1 <i>b</i>	1/2	1/2	0,70(4)	0,12(3)							600

Tabelle A4.7: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in Bi₈Ni₈SI und in Bi₈Ni₈SI_{0,5}.

A: Bi ₈ Ni ₈ SI			B: Bi ₈ Ni ₈ SI _{0,5}			$\Delta = (B-A) / A$
Ni1–Ni2 ^{xvi} (=Ni2–Ni1 ^x)	2 ×	255,2(6)	Ni1–Ni2 ^{xvi} (=Ni2–Ni1 ^x)	2 ×	256(2)	
Ni1–Ni2 ⁱⁱ (=Ni2–Ni1 ⁱ)	2 ×	258,3(6)	Ni1–Ni2 ⁱⁱ (=Ni2–Ni1 ⁱ)	2 ×	258(3)	
Ni1–Ni2 ^{viii} (=Ni2–Ni1 ^{xiii})	2 ×	260,1(6)	Ni1–Ni2 ^{viii} (=Ni2–Ni1 ^{xiii})	2 ×	260(3)	
Ni1–Ni2 (=Ni2–Ni1)	2 ×	263,1(6)	Ni1–Ni2 (=Ni2–Ni1)	2 ×	263(2)	
Ni–Ni (Mittelwert)		259(3)	Ni–Ni (Mittelwert)		259(3)	±0 %
Bi1–Ni1		269,8(1)	Bi1–Ni1		269(1)	
Bi1–Ni1 ^{xiii}		270,6(1)	Bi1–Ni1 ^{xiii}		270(2)	
Bi1–Ni2 ⁱⁱ		270,6(5)	Bi1–Ni2 ⁱⁱ		272(1)	
Bi1–Ni2		273,6(5)	Bi1–Ni2		275(3)	
Bi2–Ni2		271,1(1)	Bi2–Ni1		267(3)	
Bi2–Ni1 ⁱ		271,1(5)	Bi2–Ni2 ⁱⁱⁱ		269(1)	
Bi2–Ni2 ^{xiii}		272,4(1)	Bi2–Ni2		272(1)	
Bi2–Ni1		274,6(5)	Bi2–Ni2 ⁱ		275(3)	
Ni–Bi (Mittelwert)		272(2)	Ni–Bi (Mittelwert)		271(3)	±0 %
Ni1–S		225,8(4)	Ni2–S		220(3)	
Ni2–S		224,7(4)	Ni1–S		232(3)	
Ni–S (Mittelwert)		225,3(6)	Ni–S (Mittelwert)		226(6)	±0 %
Bi1–Bi2 ⁱⁱ (=Bi2–Bi1 ⁱ)	2 ×	347,7(2)	Bi1–Bi2 ^{xx} (=Bi2–Bi1 ^{viii})	2 ×	349,7(6)	
Bi1–Bi2 (=Bi2–Bi1)	2 ×	349,2(2)	Bi1–Bi2 (=Bi2–Bi1)	2 ×	351,2(6)	
Bi1–Bi2 ^{xviii} (=Bi2–Bi1 ^{vii})	2 ×	358,5(2)	Bi1–Bi2 ^{xviii} (=Bi2–Bi1 ^{vii})	2 ×	355,6(6)	
Bi1–Bi2 ^{xii} (=Bi2–Bi1 ^{viii})	2 ×	360,0(2)	Bi1–Bi2 ⁱⁱ (=Bi2–Bi1 ⁱ)	2 ×	357,2(6)	
Bi–Bi (Mittelwert)		354(5)	Bi–Bi (Mittelwert)		353(3)	±0 %
Bi1–Bi2 ^{xvii} (=Bi2–Bi1 ^{xi})	2 ×	364,2(2)	Bi1–Bi2 ^{ix} (=Bi2–Bi1 ^{xiii})		379,6(6)	
Bi1–Bi2 ^{ix} (=Bi2–Bi1 ^{xiii})	2 ×	365,7(2)	Bi1–Bi2 ^{xvii} (=Bi2–Bi1 ^{xi})		385,1(6)	
Bi1–Bi1 ^v		366,09(8)				
Bi···Bi zwischen			Bi···Bi zwischen			
$\infty^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]\text{-Stäben} \geq$		364,2(2)	$\infty^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]\text{-Stäben} \geq$		379,6(5)	+4 %
I–Bi1; 1 ^{vi} ; 1 ^{ix} ; 1 ^{xiii}	4 ×	392,86(6)	I1–Bi1; 1 ^{ix} ; 1 ^{xiii}	4 ×	403,3(5)	
I–Bi2 ⁱⁱ ; 1 ^{xv} ; 1 ^{xvii} ; 1 ^{xix}	4 ×	409,4(5)	I2–Bi2 ⁱⁱ ; 1 ^{xiv} ; 1 ^{xvii} ; 1 ^{xix}	4 ×	407(5)	
Bi···I \geq		392,86(6)	Bi···I \geq		403,3(5)	+3 %
S–S ⁱ ; S ⁱⁱ	2 ×	419,89(6)	S–S ⁱ ; S ⁱⁱ	2 ×	419,5(4)	
S···S		419,89(6)	S···S		419,5(4)	±0 %
I–I ⁱ ; I ⁱⁱ	2 ×	419,89(6)	I1–I2 ⁱ (=I2–I1 ⁱⁱ)	2 ×	326(17)	
			I1–I1 ⁱ ; I1 ⁱⁱ	2 ×	419,5(4)	
I···I		419,89(6)	I···I		326(17)	–22 %

Die Mittelwerte sind mit der Standardabweichung der Mittelung (in Klammern) angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte wurde vernachlässigt.

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind:

(i) $x, y, z-1$;	(ii) $x, y, z+1$;	(iii) $-x, -y, z-1$;	(iv) $-x, -y, z$;
(v) $-x+1, -y, z$;	(vi) $-x+1, -y+1, z$;	(vii) $-y, x, z-1$;	(viii) $-y, x, z$;
(ix) $-y+1, x, z$;	(x) $y, -x, z-1$;	(xi) $y, -x+1, z-1$;	(xii) $y, -x, z$;
(xiii) $y, -x+1, z$;	(xiv) $-x, -y, z+1$;	(xv) $-x+1, -y+1, z+1$;	(xvi) $-y, x, z+1$;
(xvii) $-y+1, x, z+1$;	(xviii) $y, -x, z+1$;	(xix) $y, -x+1, z+1$;	(xx) $-x, -y+1, z$.

Tabelle A4.8: Kristallographische und strukturelle Daten für Bi₈Ni₈S.

Summenformel	Bi ₈ Ni ₈ S
Molare Masse	4190,31 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbam</i> (Nr. 55)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
Gitterparameter	$a = 1750,14(7) \text{ pm}$ $b = 1007,7(2) \text{ pm}$ $c = 419,6(3) \text{ pm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 740,0(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 9,76 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	nadelförmig, silbern
Größe des Kristalls	$0,191 \times 0,039 \times 0,023 \text{ mm}^3$
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$4,66^\circ \leq 2\theta \leq 52,40^\circ$ $-18 \leq h \leq 21, -12 \leq k \leq 9, -4 \leq l \leq 4$
Temperatur	$T = 296(1) \text{ K}$
Absorptionskorrektur	numerisch nach Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 104,7 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren, Extinktion ($x = 1,0(2) \times 10^{-4}$)
gemessene / unabhängige Reflexe	3579 / 724
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,156, R_\sigma = 0,147$
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	724 / 0 / 55
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(406 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,051$ $R_1(\text{für alle } F_o^2) = 0,138$ $wR_2(\text{für alle } F_o^2) = 0,055$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 1,00$
min. / max. Restelektronendichte:	$-3,8 / 4,8 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Tabelle A4.9: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, Besetzungsparameter, Koeffizienten U_{ij} (/ pm²) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in Bi₈Ni₈SI₂^[85] und in Bi₈Ni₈S. Für alle Atome gilt $U_{13} = U_{23} = 0$. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Für Bi₈Ni₈SI₂ sind die Daten aus den Hintergrundinformationen der Publikation entnommen (kursiv gekennzeichnet).^[85]

Atom	W.-l.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Bes.	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> _{eq}
Bi₈Ni₈SI₂^[85]										
Bi1	4g	0,8792(1)	0,33402(6)	0	1	165(7)	141(7)	182(7)	−20(5)	163(3)
Bi2	4g	0,6442(1)	0,55283(7)	−1	1	91(6)	208(7)	156(7)	14(5)	152(3)
Bi3	4g	0,6665(1)	0,42087(7)	−1/2	1	99(6)	213(7)	174(7)	−27(5)	162(3)
Bi4	4g	1,1727(1)	0,34360(6)	−1/2	1	149(7)	164(7)	176(7)	32(5)	163(3)
I5	4g	0,5050(3)	0,7039(1)	−1	1	390(20)	220(20)	350(20)	20(10)	318(7)
Ni6	4g	0,9390(5)	0,4112(2)	−1/2	1	120(20)	160(20)	90(20)	10(20)	127(9)
Ni7	4g	1,0886(5)	0,4143(2)	0	1	110(20)	180(20)	120(20)	0(20)	130(10)
Ni8	4g	0,8118(5)	0,5299(2)	−3/2	1	120(20)	160(20)	120(20)	−20(20)	135(9)
Ni9	4g	0,8244(5)	0,4584(2)	0	1	120(20)	150(20)	150(20)	10(20)	140(10)
S1	4f	1	1/2	−0,756(5)	0,5	20(60)	160(70)	240(70)	−10(50)	140(30)
Bi₈Ni₈S										
Bi1	4g	0,2965(1)	0,3977(2)	0	1	230(10)	261(10)	150(10)	−10(10)	214(5)
Bi2	4h	0,4004(1)	0,1699(2)	1/2	1	320(10)	130(10)	160(10)	−30(10)	205(5)
Bi3	4g	0,5647(1)	0,1474(2)	0	1	390(10)	75(8)	90(10)	45(9)	186(5)
Bi4	4h	0,68749(9)	0,3316(2)	1/2	1	260(10)	196(10)	170(10)	60(10)	208(5)
Ni1	4h	0,3915(3)	0,4387(5)	1/2	1	260(40)	80(30)	200(40)	0(30)	180(10)
Ni2	4g	0,4445(3)	0,3171(5)	0	1	170(30)	210(30)	160(30)	−20(30)	180(10)
Ni3	4h	0,5314(3)	0,3083(5)	1/2	1	240(40)	160(30)	110(40)	0(30)	170(10)
Ni4	4g	0,5973(3)	0,4090(6)	0	1	260(40)	120(30)	140(40)	−120(30)	180(10)
S	4e	1/2	1/2	0,270(9)	0,5	170(170)	310(140)	900(200)	−160(120)	470(80)

Tabelle A4.10a: Ausgewählte interatomare Abstände (/pm) in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ ^[85] und in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$. Für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ sind die Daten aus den Hintergrundinformationen der Publikation entnommen (kursiv gekennzeichnet).^[85]

<i>A: $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$^[85]</i>			<i>B: $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$</i>			$\Delta = (B-A) / A$
Ni6–Ni7;7 ⁱⁱ (= Ni7–Ni6;6 ⁱ)	4 ×	255,5(4)	Ni1–Ni2;2 ⁱ (= Ni2–Ni1;1 ⁱⁱ)	4 ×	260,1(5)	
Ni7–Ni8 ⁱⁱⁱ ;8 ^{iv} (= Ni8–Ni7 ⁱⁱⁱ ;7 ^{iv})	4 ×	259,9(4)	Ni2–Ni3;3 ⁱⁱ (= Ni3–Ni2;2 ⁱ)	4 ×	259,3(4)	
Ni8–Ni9 ⁱⁱ ;9 ^{vii} (= Ni9–Ni8 ⁱⁱ ;8 ^{viii})	4 ×	259,2(4)	Ni3–Ni4;4 ⁱ (= Ni4–Ni3;3 ⁱⁱ)	4 ×	260,0(5)	
Ni6–Ni9;9 ⁱⁱ (= Ni9–Ni6;6 ⁱ)	4 ×	258,0(4)	Ni4–Ni1 ^{xiv} ;1 ^{xvii} (= Ni1–Ni4 ^{xiv} ;4 ^{xv})	4 ×	260,7(5)	
Ni—Ni (Mittelwert)		258(2)	Ni—Ni (Mittelwert)		260,0(5)	+0,7 %
Ni6–S1;S1 ⁱⁱⁱ	2 ×	227(1)	Ni1–S;S ^{xv}	2 ×	222(2)	
Ni7–S1 ⁱ ;S1 ⁱⁱⁱ	2 ×	229(1)	Ni2–S;S ^{xiv}	2 ×	237(2)	
Ni8–S1 ⁱⁱ ;S1 ^{iv}	2 ×	224(1)	Ni3–S;S ^{xv}	2 ×	223(2)	
Ni9–S1 ⁱ ;S1 ⁱⁱⁱ	2 ×	221(1)	Ni4–S;S ^{xiv}	2 ×	224(2)	
Ni—S (Mittelwert)		225(3)	Ni—S (Mittelwert)		226(6)	+0,5 %
Bi1–Ni7		270,5(5)	Bi1–Ni4 ^{xiv}		269,3(6)	
Bi1–Ni6;6 ⁱ	2 ×	272,9(3)	Bi1–Ni1;1 ⁱⁱ	2 ×	270,9(4)	
Bi1–Ni9		273,7(5)	Bi1–Ni2		271,6(6)	
Bi2–Ni8;8 ⁱ	2 ×	270,8(3)	Bi2–Ni2;2 ⁱ	2 ×	268,4(4)	
Bi2–Ni9 ⁱⁱ		271,1(5)	Bi2–Ni3		268,5(6)	
Bi2–Ni7 ⁱⁱⁱ		274,5(5)	Bi2–Ni1		271,4(6)	
Bi3–Ni6		271,3(5)	Bi3–Ni4		269,7(6)	
Bi3–Ni9;9 ⁱⁱ	2 ×	272,6(3)	Bi3–Ni2		271,0(6)	
Bi3–Ni8 ⁱ		275,8(5)	Bi3–Ni3;3 ⁱⁱ	2 ×	271,5(4)	
Bi4–Ni7;7 ⁱⁱ	2 ×	271,0(3)	Bi4–Ni1 ^{xv}		269,6(6)	
Bi4–Ni8 ^{iv}		273,4(5)	Bi4–Ni4;4 ⁱ	2 ×	273,8(4)	
Bi4–Ni6		273,9(5)	Bi4–Ni3		274,1(5)	
Ni—Bi (Mittelwert)		272(2)	Ni—Bi (Mittelwert)		271(2)	–0,6 %
Bi1–Bi3;3 ⁱ (= Bi3–Bi1;1 ⁱⁱ)	4 ×	350,5(2)	Bi1–Bi2;2 ⁱⁱ (= Bi2–Bi1;1 ⁱ)	4 ×	360,3(2)	
Bi2–Bi3;3 ⁱⁱ (= Bi3–Bi2;2 ⁱ)	4 ×	353,2(1)	Bi2–Bi3;3 ⁱ (= Bi3–Bi2;2 ⁱⁱ)	4 ×	356,7(2)	
Bi4–Bi2 ⁱⁱⁱ ;2 ^{iv} (= Bi2–Bi4 ⁱⁱⁱ ;4 ^{iv})	4 ×	355,2(1)	Bi3–Bi4;4 ⁱⁱ (= Bi4–Bi3;3 ⁱ)	4 ×	353,1(2)	
Bi4–Bi1;1 ⁱⁱ (= Bi1–Bi4;4 ⁱ)	4 ×	358,4(1)	Bi4–Bi1 ^{xiv} ;1 ^{xv} (= Bi1–Bi4 ^{xiv} ;4 ^{xv})	4 ×	345,3(2)	
Bi—Bi (Mittelwert)		354(3)	Bi—Bi (Mittelwert)		353(6)	±0 %
Bi2–Bi2 ^v		366,0(3)	Bi1–Bi4 ^{xviii} ;4 ^{xix} (= Bi4–Bi1 ^{xvi} ;1 ^{xvii})	4 ×	365,8(2)	
Bi2–Bi3 ^v ;Bi3 ^{xiii} (= Bi3–Bi2 ^v ;Bi2 ^x)	4 ×	276,3(3)	Bi2–Bi4 ^{xix} (= Bi4–Bi2 ^{xvi})	2 ×	372,6(2)	
			Bi2–Bi3 ^{xx} ;3 ^{xxi} (= Bi3–Bi2 ^{xx} ;2 ^{xxi})	4 ×	387,2(2)	
			Bi3–Bi3 ^{xx}		373,4(4)	
Bi…Bi zwischen			Bi…Bi zwischen			
$\infty^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]\text{-Stäben} \geq$		366,0(3)	$\infty^1[\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}]\text{-Stäben} \geq$		365,8(2)	±0 %

Die Mittelwerte sind mit der Standardabweichung der Mittelung (in Klammern) angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte wurde vernachlässigt.

Tabelle A4.10b: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ ^[85] und in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$. Fortsetzung. Für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ sind die Daten aus den Hintergrundinformationen der Publikation entnommen (kursiv gekennzeichnet).^[85]

<i>A: Bi₈Ni₈Si₂</i> ^[85]			<i>B: Bi₈Ni₈S</i>			$\Delta = (B-A) / A$
S1–S1 ^{iv}		<i>203(4)</i>	S1–S1 ^{xv}		193(7)	
S1–S1 ⁱⁱⁱ		<i>213(4)</i>	S1–S1 ^{xiv}		226(7)	
S1–S1 ⁱ ; S1 ⁱⁱ	2 ×	<i>415,8(1)</i>	S1–S1 ⁱ ; S1 ⁱⁱ	2 ×	419,6(3)	
Bi1–I5 ^{xi} ; 5 ^{xii}	2 ×	<i>367,8(5)</i>				
Bi2–I5		<i>354,0(5)</i>				
Bi3–I5 ^{ix} ; 5 ^x	2 ×	<i>380,3(5)</i>				
Bi4–I5 ^{xi}		<i>349,3(5)</i>				
Bi...I ≥		349,3(2)				
I5–I5 ⁱ ; I5 ⁱⁱ	2 ×	<i>415,8(1)</i>				

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind:

- | | | |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| (i) $x, y, 1+z;$ | (ii) $x, y, z-1;$ | (iii) $2-x, 1-y, -1-z;$ |
| (iv) $2-x, 1-y, -2-z;$ | (v) $1-x, 1-y, -2-z;$ | (vi) $2-x, 1-y, -z;$ |
| (vii) $x, y, z-2;$ | (viii) $x, y, 2+z;$ | (ix) $1-x, 1-y, z;$ |
| (x) $1-x, 1-y, z+1;$ | (xi) $3/2-x, y-1/2, -3/2-z;$ | (xii) $3/2-x, y-1/2, -1/2-z;$ |
| (xiii) $1-x, 1-y, z-1;$ | (xiv) $1-x, 1-y, -z;$ | (xv) $1-x, 1-y, 1-z;$ |
| (xvi) $x+1/2, 1/2-y, z;$ | (xvii) $x+1/2, 1/2-y, z+1;$ | (xviii) $x-1/2, 1/2-y, z-1;$ |
| (xix) $x-1/2, 1/2-y, z;$ | (xx) $1-x, -y, -z;$ | (xxi) $1-x, -y, 1-z.$ |

Tabelle A4.11: Kristallographische und strukturelle Daten für $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ mit geordneten Iodido-bismutatschichten.

Summenformel	$\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$
Molare Masse	4190,31 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Gitterparameter	$a = 911,51(3)$ pm $b = 1578,26(5)$ pm $c = 2243,01(7)$ pm $\alpha = 103,649(1)^\circ$ $\beta = 101,620(1)^\circ$ $\gamma = 90,091(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 3067,3(2) \times 10^6$ pm ³
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 9,07$ g cm ⁻³
Kristallgestalt und Farbe	Plättchen, silbern
Größe des Kristalls	$0,103 \times 0,049 \times 0,021$ mm ³
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker)
	Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$2,66^\circ \leq 2\theta \leq 50,48^\circ$ $-10 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 18, -26 \leq l \leq 26$
Temperatur	$T = 296(1)$ K
Absorptionskorrektur	numerisch nach Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 94,9$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren, Extinktion ($x = 4,7(2) \times 10^{-5}$)
gemessene / unabhängige Reflexe	61630 / 10619
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,047, R_\sigma = 0,058$
Vollständigkeit	96,1 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	10619 / 0 / 416
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(8138 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,024$ $R_1(\text{für alle } F_o^2) = 0,037$ $wR_2(\text{für alle } F_o^2) = 0,058$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 1,03$
min. / max. Restelektronendichte:	$-1,5 / 2,0$ e $\times 10^{-6}$ pm ⁻³

Tabelle A4.12: Ortskoordinaten, Koeffizienten U_{ij} (/ pm²) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in Bi₁₃Pt₃I₇. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Wyckoff-Lage aller Atome ist $2i$.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Bi1	0,50996(4)	0,02517(2)	0,12685(2)	162(2)	131(2)	156(2)	28(1)	-8(2)	19(2)	158,0(9)
Bi2	0,58944(4)	0,07820(2)	0,28247(2)	190(2)	144(2)	149(2)	53(1)	74(2)	64(2)	150,6(9)
Bi3	0,76323(4)	0,25325(2)	0,28167(2)	122(2)	156(2)	162(2)	1(1)	30(1)	-12(2)	155,5(9)
Bi4	0,68631(4)	0,19944(2)	0,12395(2)	132(2)	229(2)	177(2)	19(2)	20(2)	110(2)	170,4(9)
Bi5	0,18345(4)	0,13392(2)	0,12401(2)	142(2)	170(2)	175(2)	-1(1)	47(2)	-16(2)	170,1(9)
Bi6	0,26257(4)	0,18603(2)	0,28168(2)	119(2)	213(2)	166(2)	22(1)	29(1)	100(2)	157,0(9)
Bi7	0,43732(4)	0,36084(2)	0,28368(2)	148(2)	124(2)	152(2)	23(1)	-18(1)	16(2)	151,5(9)
Bi8	0,36397(4)	0,30994(2)	0,12722(2)	194(2)	159(2)	151(2)	57(2)	70(2)	66(2)	158,0(9)
Bi9	0,01080(4)	0,30709(2)	0,12375(2)	159(2)	176(2)	178(2)	-23(2)	-14(2)	88(2)	170,4(9)
Bi10	0,08727(4)	0,36141(2)	0,28113(2)	185(2)	125(2)	157(2)	-14(1)	73(2)	14(2)	153,8(9)
Bi11	0,09403(4)	0,57940(2)	0,28355(2)	188(2)	146(2)	154(2)	57(1)	77(2)	70(2)	150,9(9)
Bi12	0,01182(4)	0,52560(2)	0,12733(2)	163(2)	132(2)	156(2)	27(1)	-9(2)	20(2)	158,8(9)
Bi13	0,36202(4)	0,52581(2)	0,12376(2)	201(2)	134(2)	176(2)	-16(1)	81(2)	5(2)	169,6(9)
Bi14	0,44054(4)	0,57744(2)	0,28115(2)	150(2)	150(2)	159(2)	-21(1)	-22(2)	72(2)	155,2(9)
Bi15	0,26681(4)	0,75308(2)	0,28116(2)	124(2)	153(2)	154(2)	2(1)	32(1)	-12(2)	151,4(9)
Bi16	0,18965(4)	0,69933(2)	0,12393(2)	134(2)	231(2)	171(2)	20(2)	24(2)	106(2)	170,0(9)
Bi17	0,68655(4)	0,63407(2)	0,12389(2)	144(2)	169(2)	174(2)	1(1)	51(2)	-15(2)	169,3(9)
Bi18	0,76666(4)	0,68642(2)	0,28165(2)	120(2)	208(2)	165(2)	26(1)	32(1)	98(2)	155,1(9)
Bi19	0,59182(4)	0,86114(2)	0,28209(2)	191(2)	122(2)	160(2)	-5(1)	78(2)	20(2)	153,8(9)
Bi20	0,51337(4)	0,80715(2)	0,12413(2)	161(2)	174(2)	179(2)	-18(2)	-13(2)	87(2)	170,5(9)
Bi21	0,86667(4)	0,81050(2)	0,12721(2)	193(2)	157(2)	155(2)	55(2)	73(2)	68(2)	157,8(9)
Bi22	0,94078(4)	0,86213(2)	0,28330(2)	150(2)	121(2)	155(2)	24(1)	-15(1)	15(2)	151,9(9)
Bi23	0,85997(4)	0,02641(2)	0,12403(2)	201(2)	135(2)	174(2)	-16(1)	84(2)	6(2)	168,4(9)
Bi24	0,93815(4)	0,07927(2)	0,28239(2)	150(2)	153(2)	164(2)	-20(1)	-21(2)	76(2)	156,9(9)
Bi25	0,64594(4)	0,11961(2)	0,50051(2)	283(2)	249(2)	160(2)	22(2)	43(2)	34(2)	234(1)
Bi26	0,34092(4)	0,37799(2)	0,50365(2)	270(2)	255(2)	163(2)	8(2)	20(2)	50(2)	233(1)
Pt1	0,47501(3)	0,19364(2)	0,20497(2)	102(2)	111(2)	97(2)	25(1)	19(2)	28(2)	102,9(9)
Pt2	0,22651(3)	0,44371(2)	0,20492(2)	119(2)	92(2)	105(2)	13(1)	18(1)	32(2)	104,3(9)
Pt3	0,47858(3)	0,69336(2)	0,20451(2)	99(2)	113(2)	99(2)	-1(1)	23(2)	30(2)	102,1(9)
Pt4	0,72735(3)	0,94396(2)	0,20502(2)	119(2)	92(2)	104(2)	12(1)	19	31(2)	104,3(9)
Pt5	0,97854(3)	0,69443(2)	0,20513(2)	105(2)	112(2)	102(2)	26(1)	24(2)	31(2)	104,8(9)
Pt6	0,97480(3)	0,19387(2)	0,20452(2)	97(2)	109(2)	96(2)	-5(1)	15(2)	27(2)	100,8(9)
I1	0,72789(6)	0,44493(4)	0,20813(3)	182(3)	181(3)	312(5)	23(3)	65(3)	75(3)	220(2)
I2	0,22850(6)	0,94520(4)	0,20893(3)	184(3)	181(3)	328(5)	18(3)	59(3)	85(3)	226(2)
I3	0,62851(8)	0,37919(5)	0,01112(4)	449(4)	431(5)	214(5)	18(4)	46(3)	57(4)	372(2)
I4	0,12378(7)	0,37509(4)	-0,00016(3)	267(3)	265(4)	93(4)	4(3)	23(3)	31(3)	213(2)
I5	0,37332(7)	0,12548(4)	-0,00005(3)	270(3)	259(3)	92(4)	5(3)	23(3)	23(3)	212(2)
I6	0,86767(8)	0,12109(5)	-0,01130(4)	445(4)	426(5)	220(5)	18(4)	44(3)	53(4)	372(2)
I7	0,34095(8)	0,00237(5)	0,40982(4)	393(4)	354(4)	268(5)	-42(3)	-6(3)	125(4)	341(2)
I8	0,83600(8)	0,01537(5)	0,42364(4)	365(4)	399(4)	179(4)	114(3)	71(3)	10(3)	323(2)
I9	0,90790(8)	0,23010(5)	0,57718(4)	330(4)	368(4)	180(4)	-63(3)	2(3)	27(4)	307(2)
I10	0,40680(8)	0,23280(4)	0,57756(3)	360(4)	292(4)	183(4)	89(3)	84(3)	94(3)	268(2)
I11	0,58026(7)	0,26149(4)	0,42188(3)	355(4)	293(4)	159(4)	70(3)	64(3)	63(3)	266(2)
I12	0,07640(8)	0,27481(5)	0,42425(4)	355(4)	504(5)	203(5)	-141(4)	-29(3)	74(4)	369(2)
I13	0,18918(9)	0,48053(5)	0,59537(4)	517(5)	465(5)	321(5)	129(4)	179(4)	19(4)	434(2)
I14	0,67408(7)	0,48406(4)	0,57589(4)	343(4)	267(4)	182(4)	-33(3)	-33(3)	80(3)	272(2)

Tabelle A4.13: Kristallographische und strukturelle Daten für $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ in Bezug auf einen teilweise von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ umgewandelten Kristall. Die Zelle, die der geordneten Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ entspricht wird durch die kristallographische Transformation $\{0, -1, 0; -2, 1, 0; 1, 0, -1\}$ erhalten.

Summenformel	$\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$
Molare Masse	4190,31 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
Gitterparameter	$a = 912,83(8) \text{ pm}$ $b = 913,12(8) \text{ pm}$ $c = 2149,7(2) \text{ pm}$ $\alpha = 89,951(4)^\circ$ $\beta = 83,939(4)^\circ$ $\gamma = 60,089(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1541,7(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 9,03 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	Plättchen, silbern
Größe des Kristalls	$0,066 \times 0,051 \times 0,010 \text{ mm}^3$
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$5,17^\circ \leq 2\theta \leq 49,99^\circ$ $-9 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 25$
Temperatur	$T = 296(1) \text{ K}$
Absorptionskorrektur	Multiscan Absorptionskorrektur
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 94,4 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren
gemessene / unabhängige Reflexe	16010 / 5073
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,047, R_\sigma = 0,058$
Vollständigkeit	91,9 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	5073 / 0 / 272
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(3798 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,084$ $R_1(\text{für alle } F_o^2) = 0,106$ $wR_2(\text{für alle } F_o^2) = 0,243$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 1,03$
min. / max. Restelektronendichte:	$-7,8 / 9,6 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Tabelle A4.14: Ortskoordinaten, Besetzungsparameter, Koeffizienten U_{ij} (/ pm²) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in Bi₁₃Pt₃I₇ in Bezug auf einen teilweise von Bi₁₃Pt₃I₇ in Bi₁₂Pt₃I₅ umgewandelten Kristall. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Wyckoff-Lage aller Atome ist $2i$. Aufgrund der Superposition mit dem Gitter von Bi₁₂Pt₃I₅ teilen sich die Positionen Bi1 bis Bi12, I1 und Pt2 in zwei Lagen auf, die zueinander um $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ verschoben sind. Die Haupt- und Nebenlagen sind mit *A* und *B* beschriftet. Der Anteil von Bi₁₃Pt₃I₇ wird zu 88,9(4) % berechnet. Die Bismutatome der Nebenlage wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Für die miteinander korrelierten Atome I1A und Pt2B sowie Pt2A und I1B wurden identische Auslenkungsparameter angenommen.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Bes.	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}, U_{iso}
Bi1A	0,2256(2)	0,5106(2)	0,3755(1)	0,889(4)	90(9)	57(9)	220(10)	-37(7)	48(8)	-52(8)	129(5)
Bi2A	0,2759(2)	0,4876(2)	0,2179(1)	0,889(4)	140(10)	73(9)	230(10)	-64(8)	-68(8)	30(8)	141(5)
Bi3A	0,5770(2)	0,5136(2)	0,3724(1)	0,889(4)	55(8)	50(9)	190(10)	14(7)	-32(8)	-28(8)	113(5)
Bi4A	0,6263(2)	0,4861(2)	0,2162(1)	0,889(4)	58(9)	61(9)	240(10)	4(7)	7(8)	31(8)	138(5)
Bi5A	0,3563(2)	0,9487(2)	0,3758(1)	0,889(4)	116(9)	67(9)	240(10)	-49(8)	-69(8)	43(8)	134(5)
Bi6A	0,4102(2)	0,9208(2)	0,2176(1)	0,889(4)	107(9)	63(9)	240(10)	-44(8)	48(8)	-33(8)	141(5)
Bi7A	0,0076(2)	0,9440(2)	0,3722(1)	0,889(4)	46(8)	63(9)	170(10)	6(7)	23(7)	14(8)	111(5)
Bi8A	0,0615(2)	0,9214(2)	0,2160(1)	0,889(4)	77(9)	63(9)	210(10)	-4(7)	-43(8)	-18(8)	128(5)
Bi9A	0,0102(2)	0,2950(2)	0,3755(1)	0,889(4)	45(8)	117(9)	210(10)	-40(7)	35(8)	-78(8)	128(5)
Bi10A	0,0601(2)	0,2713(2)	0,2178(1)	0,889(4)	70(9)	130(10)	270(10)	-63(8)	-47(8)	55(9)	148(5)
Bi11A	0,5722(2)	0,1640(2)	0,3755(1)	0,889(4)	65(9)	130(10)	230(10)	-61(8)	-48(8)	49(8)	133(5)
Bi12A	0,6264(2)	0,1373(2)	0,2177(1)	0,889(4)	67(9)	120(10)	220(10)	-55(8)	22(8)	-87(8)	135(5)
Bi1B	0,073(3)	0,662(3)	0,377(1)	0,111(4)							440(60)
Bi2B	0,130(2)	0,632(2)	0,219(1)	0,111(4)							270(50)
Bi3B	0,507(3)	0,441(3)	0,371(1)	0,111(4)							400(60)
Bi4B	0,566(3)	0,416(3)	0,217(1)	0,111(4)							300(50)
Bi5B	0,516(3)	0,789(3)	0,375(1)	0,111(4)							400(60)
Bi6B	0,566(3)	0,765(3)	0,216(1)	0,111(4)							310(50)
Bi7B	0,079(3)	0,015(3)	0,372(1)	0,111(4)							410(60)
Bi8B	0,131(3)	0,978(3)	0,216(1)	0,111(4)							280(50)
Bi9B	0,723(3)	0,009(3)	0,377(1)	0,111(4)							390(60)
Bi10B	0,781(2)	-0,019(3)	0,217(1)	0,111(4)							290(50)
Bi11B	0,862(3)	0,451(3)	0,374(1)	0,111(4)							480(60)
Bi12B	0,912(2)	0,420(3)	0,218(1)	0,111(4)							290(50)
Bi13	0,2482(8)	0,0173(8)	-0,0023(3)	0,444(2)	520(40)	560(40)	280(40)	-240(30)	-70(30)	-10(30)	460(20)
Bi14	0,2410(7)	0,5064(7)	0,0005(3)	0,444(2)	470(30)	420(30)	200(30)	-210(30)	-40(20)	10(20)	370(10)
Pt1	0,3184(2)	0,7161(2)	0,29463(9)	1	41(8)	32(8)	160(10)	-4(6)	-6(7)	-10(20)	85(5)
Pt2A	0,3165(6)	0,2169(8)	0,2945(3)	0,889(4)	10(20)	40(20)	170(20)	-10(20)	-20(10)	10(10)	74(9)
Pt3	0,8182(2)	0,2161(2)	0,29445(9)	1	33(8)	49(8)	160(10)	-7(6)	-7(7)	-18(7)	87(5)
Pt2B	0,82(1)	0,71(1)	0,302(4)	0,111(4)	110(20)	110(20)	350(70)	-60(10)	-30(40)	-10(40)	190(20)
I1A	0,820(2)	0,717(2)	0,2900(6)	0,889(4)	110(20)	110(20)	350(70)	-60(10)	-30(40)	-10(40)	190(20)
I2	0,2468(5)	0,2516	0,5103(2)	0,889(4)	310(20)	310(20)	330(30)	-140(20)	-20(20)	10(20)	320(10)
I3	0,2501(4)	0,7496(4)	0,5002(2)	0,889(4)	140(20)	170(20)	100(20)	-70(10)	3(10)	-10(10)	141(7)
I4	0,3910(5)	0,6793(5)	0,077(2)	0,889(4)	240(20)	250(20)	160(20)	-100(20)	-10(20)	-20(20)	229(9)
I5	0,3864(5)	0,1817(5)	0,0782(2)	0,889(4)	290(20)	300(20)	300(30)	-170(20)	-4(20)	0(20)	290(10)
I6	0,8927(5)	0,1821(5)	0,0771(2)	0,889(4)	240(20)	250(20)	230(20)	-100(20)	-30(20)	0(20)	249(9)
I7	0,8888(7)	0,6792(7)	0,0902(3)	0,889(4)	470(30)	580(30)	430(30)	-330(30)	-70(20)	90(30)	460(10)
I1B	0,34(1)	0,20(1)	0,302(5)	0,111(4)	10(20)	40(20)	170(20)	-10(20)	-20(10)	10(12)	74(9)

Tabelle A4.15: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in Bi₁₃Pt₃I₇ in Bezug auf einen teilweise von Bi₁₃Pt₃I₇ in Bi₁₂Pt₃I₅ umgewandelten Kristall.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Bi1–Bi11	316,8(3)	Bi7–Bi8	333,3(3)	Pt1–Bi7	287,7(2)
Bi1–Bi3	321,5(3)	Bi7–Bi1	343,6(3)	Pt1–Bi8	288,4(3)
Bi1–Bi2	336,2(3)	Bi7–Bi11 ^{vi}	343,8(3)	Pt1–Bi1	292,0(3)
Bi1–Bi9	340,6(3)	Bi8–Bi6	318,5(3)	Pt1–Bi5	292,3(3)
Bi1–Bi7	343,6(3)	Bi8–Bi10 ^v	318,9(3)	Pt2–Bi10	284,6(5)
Bi2–Bi4	318,8(3)	Bi8–Bi7	333,3(3)	Pt2–Bi6 ⁱⁱ	285,9(8)
Bi2–Bi12	320,3(3)	Bi8–Bi2	343,7(3)	Pt2–Bi12	286,7(7)
Bi2–Bi1	336,2(3)	Bi8–Bi12 ^{vi}	343,8(3)	Pt2–Bi2	285,7(6)
Bi2–Bi10	341,5(3)	Bi9–Bi5 ⁱⁱ	316,6(3)	Pt2–Bi11	290,6(5)
Bi2–Bi8	343,7(3)	Bi9–Bi7 ⁱⁱ	321,8(3)	Pt2–Bi9	288,8(7)
Bi3–Bi11	321,5(3)	Bi9–Bi10	336,5(3)	Pt2–Bi5 ⁱⁱ	290,3(6)
Bi3–Bi1	321,5(3)	Bi9–Bi1	340,6(3)	Pt2–Bi1	289,7(8)
Bi3–Bi4	333,2(3)	Bi9–Bi3 ⁱ	343,7(3)	Pt3–Bi12	285,9(3)
Bi3–Bi9 ^{iv}	343,7(3)	Bi10–Bi8 ⁱⁱ	318,9(3)	Pt3–Bi10 ^{iv}	286,1(3)
Bi3–Bi5	344,0(3)	Bi10–Bi6 ⁱⁱ	320,2(3)	Pt3–Bi7 ⁱⁱⁱ	287,6(3)
Bi4–Bi12	318,4(3)	Bi10–Bi9	336,5(3)	Pt3–Bi8 ⁱⁱⁱ	287,6(3)
Bi4–Bi2	318,8(3)	Bi10–Bi2	341,5(3)	Pt3–Bi4	287,9(3)
Bi4–Bi3	333,2(3)	Bi10–Bi4 ⁱ	343,7(3)	Pt3–Bi3	288,1(3)
Bi4–Bi10 ^{iv}	343,7(3)	Bi11–Bi1	316,8(3)	Pt3–Bi9 ^{iv}	292,1(3)
Bi4–Bi6	343,9(3)	Bi11–Bi3	321,5(3)	Pt3–Bi11	292,2(3)
Bi5–Bi9 ^v	316,6(3)	Bi11–Bi12	336,7(3)	I4–Bi14	312,1(7)
Bi5–Bi7	321,4(3)	Bi11–Bi5 ⁱⁱ	340,8(3)	I4–Bi14 ^{viii}	317,9(7)
Bi5–Bi6	337,5(3)	Bi11–Bi7 ⁱⁱⁱ	343,7(3)	I4–Bi13 ^v	325,8(8)
Bi5–Bi11 ^v	340,8(3)	Bi12–Bi4	318,4(3)	I5–Bi13	303,2(8)
Bi5–Bi3	344,0(3)	Bi12–Bi2	320,3(3)	I5–Bi14	314,3(7)
Bi6–Bi8	318,5(3)	Bi12–Bi11	336,7(3)	I5–Bi13 ^{vii}	314,8(8)
Bi6–Bi10 ^v	320,2(3)	Bi12–Bi6 ⁱⁱ	342,0(3)	I6–Bi14 ^{viii}	305,4(7)
Bi6–Bi5	337,5(3)	Bi12–Bi8 ⁱⁱⁱ	343,8(3)	I6–Bi13 ^{iv}	310,9(7)
Bi6–Bi12 ^v	342,0(3)	Pt1–Bi2	285,9(3)	I6–Bi13 ^{vii}	321,5(8)
Bi6–Bi4	343,9(3)	Pt1–Bi6	286,4(3)	I7–Bi13 ^{viii}	313,9(9)
Bi7–Bi5	321,4(3)	Pt1–Bi3	287,3(3)	I7–Bi14 ^{iv}	319,1(8)
Bi7–Bi9 ^v	321,8(3)	Pt1–Bi4	287,6(3)	I7–Bi14 ^{viii}	325,2(8)

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind:

- | | | | |
|------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| (i) $x-1, y, z;$ | (ii) $x, y-1, z;$ | (iii) $x+1, y-1, z;$ | (iv) $x+1, y, z;$ |
| (v) $x, y+1, z;$ | (vi) $x-1, y+1, z;$ | (vii) $1-x, -y, -z;$ | (viii) $1-x, 1-y, -z.$ |

Tabelle A4.16: Kristallographische und strukturelle Daten für $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ in Bezug auf einen teilweise von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ umgewandelten Kristall.

Summenformel	$\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$
Molare Masse	3727,53 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Fmmm</i> (Nr. 69)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Gitterparameter	$a = 913,4(3) \text{ pm}$ $b = 1580,0(4) \text{ pm}$ $c = 1756,3(5) \text{ pm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 2535(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 9,77 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	Plättchen, schwarz
Größe des Kristalls	$0,066 \times 0,051 \times 0,010 \text{ mm}^3$
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$6,94^\circ \leq 2\theta \leq 54,98^\circ$ $-11 \leq h \leq 11, -20 \leq k \leq 16, -22 \leq l \leq 22$
Temperatur	$T = 296(1) \text{ K}$
Absorptionskorrektur	Multiscan Absorptionskorrektur
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 105,5 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren
gemessene / unabhängige Reflexe	6990 / 810
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,063, R_\sigma = 0,041$
Vollständigkeit	97,6 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	810 / 0 / 42
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(689 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,086$ $R_1(\text{alle } F_o^2) = 0,100$ $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0,235$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 1,12$
min. / max. Restelektronendichte:	$-7,5 / 7,4 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Tabelle A4.17: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, Besetzungsparameter, Koeffizienten U_{ij} (/ pm²) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente oder isotrope Auslenkungsparameter für die Atome in Bi₁₂Pt₃I₅ in Bezug auf einen teilweise von Bi₁₃Pt₃I₇ in Bi₁₂Pt₃I₅ umgewandelten Kristall. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Aufgrund der Superposition mit dem Gitter von Bi₁₃Pt₃I₇ wurden in der Strukturverfeinerung Maxima der Restelektronendichte gefunden, die auf [BiI_{8/2}]-Oktaeder hindeuten. Deshalb wurden zusätzliche Atome (markiert mit *B*) für die Strukturverfeinerung zum Modell hinzugefügt, für die Besetzungsparameter von ca. 10 % bei festgelegten isotropen Auslenkungsparametern (200 pm²) berechnet wurden.

Atom	W.-l.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Bes.	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}, U_{iso}
Bi1	32 <i>p</i>	0,1738(2)	0,1080(1)	0,0962(1)	1	145(9)	117(9)	230(10)	-35(6)	-67(7)	23(7)	165(6)
Bi2	16 <i>m</i>	0	0,2837(2)	0,0947(2)	1	90(10)	180(10)	180(10)	0	0	-50(10)	146(6)
Pt1	4 <i>a</i>	0	0	0	1	90(20)	70(20)	110(20)	0	0	0	88(9)
Pt2	8 <i>e</i>	1/4	1/4	0	1	60(10)	100(20)	90(20)	0(10)	0	0	84(7)
I1	4 <i>b</i>	0	1/2	0	1	170(40)	160(40)	340(50)	0	0	0	220(20)
I2	8 <i>f</i>	1/4	1/4	1/4	1	280(40)	340(40)	460(50)	0	0	0	360(20)
I3	8 <i>i</i>	0	0	0,2641(5)	1	460(50)	420(50)	170(50)	0	0	0	350(30)
Bi1 <i>B</i>	8 <i>f</i>	1/4	1/4	1/4	0,100(4)							200
Bi2 <i>B</i>	8 <i>i</i>	1/2	1/2	0,246(4)	0,100(4)							200
I1 <i>B</i>	32 <i>p</i>	0,252(4)	0,419(2)	0,151(2)	0,101(7)							200
I2 <i>B</i>	16 <i>m</i>	1/2	0,331(3)	0,158(3)	0,102(6)							200
I3 <i>B</i>	16 <i>m</i>	1/2	0,156(3)	0,142(3)	0,102(6)							200

Tabelle A4.18: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in Bi₁₂Pt₃I₅ in Bezug auf einen teilweise von Bi₁₃Pt₃I₇ in Bi₁₂Pt₃I₅ umgewandelten Kristall.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Bi1–Pt1	287,8(2)	Pt1–Bi1;1 ⁱⁱⁱ ;1 ^{xviii} ;1 ^{xv} ;1 ^{vii} ;1 ^{ix} ;1 ^{xii}	8 × 287,8(2)
Bi1–Pt2	289,4(2)	Pt2–Bi2;2 ^{vii} ;2 ^{vi} ;2 ^{iv}	4 × 287,5(2)
Bi1–Bi2	319,9(3)	Pt2–Bi1;1 ^{iv} ;1 ^{vi} ;1 ^{vii}	4 × 289,4(2)
Bi1–Bi1 ^{vii}	337,9(4)	I1–Bi2;2 ^{vii} ;2 ^{xxi} ;2 ^{xiv}	4 × 380,0(3)
Bi1–Bi1 ^{xii}	341,2(4)	I1–Bi1 ⁱ ;1 ^{iv} ;1 ^{vi} ;1 ^{viii} ;1 ^{xi} ;1 ^{xiii} ;1 ^{xvii} ;1 ^{xx}	8 × 382,7(2)
Bi1–Bi2 ^{vi}	343,6(2)	I1–I3 ⁱⁱ	414,3(8)
Bi2–Pt2;2 ^{ix}	2 × 287,5(2)	I2–Bi1;1 ^{vi} ;1 ^x ;1 ^{xvi}	4 × 358,0(2)
Bi2–Bi1;1 ^{xviii}	2 × 319,9(3)	I2–Bi2;2 ^{vi} ;2 ⁱⁱ ;2 ^{xix}	4 × 359,7(2)
Bi2–Bi2 ^{vii}	332,7(5)	I3–Bi1;1 ^v ;1 ^{xii} ;1 ^{xviii}	4 × 375,9(6)
Bi2–Bi1 ^{vi} ;1 ^{xiii}	2 × 343,6(2)	I3–I1 ^{xxii}	414,2(8)

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind:

- | | | | |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|
| (i) $x-1/2, y+1/2, z;$ | (ii) $-x, 1/2-y, 1/2-z;$ | (iii) $-x, -y, -z;$ | (iv) $1/2-x, -y+1/2, -z;$ |
| (v) $-x, -y, z;$ | (vi) $1/2-x, 1/2-y, z;$ | (vii) $x, y, -z;$ | (viii) $x-1/2, y+1/2, -z;$ |
| (ix) $-x, y, -z;$ | (x) $1/2-x, y, 1/2-z;$ | (xi) $1/2-x, y+1/2, -z;$ | (xii) $x, -y, z;$ |
| (xiii) $x-1/2, 1/2-y, z;$ | (xiv) $-x, 1-y, z;$ | (xv) $x, -y, -z;$ | (xvi) $x, 1/2-y, 1/2-z;$ |
| (xvii) $x-1/2, 1/2-y, -z;$ | (xviii) $-x, y, z;$ | (xix) $x+1/2, y, 1/2-z;$ | (xx) $1/2-x, y+1/2, z;$ |
| (xxi) $-x, 1-y, -z;$ | (xxii) $x, y-1/2, z+1/2.$ | | |

Tabelle A4.19: Kristallographische und strukturelle Daten für $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ mit Fehlordnung der intermetallischen Schichten durch Antiphasengrenzen im Kristall.

Summenformel	$\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$
Molare Masse	3727,53 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Fmmm</i> (Nr. 69)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Gitterparameter	$a = 918,4(7)$ pm $b = 1584(2)$ pm $c = 1750(2)$ pm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 2546(5) \times 10^6$ pm ³
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 9,73$ g cm ⁻³
Kristallgestalt und Farbe	Plättchen, schwarz
Größe des Kristalls	$0,108 \times 0,078 \times 0,015$ mm ³
Messeinrichtung	STOE IPDS-II, Zweikreisdiffraktometer Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$5,63^\circ \leq 2\theta \leq 50,96^\circ$ $-11 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 19, -15 \leq l \leq 21$
Temperatur	$T = 296(1)$ K
Absorptionskorrektur	numerisch nach Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 105,1$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren
gemessene / unabhängige Reflexe	3018 / 653
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,192, R_\sigma = 0,174$
Vollständigkeit	95,7 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	653 / 0 / 39
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(355 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,077$ $R_1(\text{alle } F_o^2) = 0,167$ $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0,168$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 1,11$
min. / max. Restelektronendichte:	$-5,0 / 6,1 \text{ e} \times 10^{-6}$ pm ⁻³

Tabelle A4.20: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, Besetzungsparameter, Koeffizienten U_{ij} ($/\text{pm}^2$) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. U_{eq} ($/\text{pm}^2$) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Aufgrund von Fehlordnung und ausgebildeten Antiphasengrenzen in der Realstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ werden alle Atome in zwei Lagen gespalten, die miteinander durch eine Verschiebung um $b/2$ korrelieren. Zwei Atome (Pt2 und I2) werden dabei auf eine symmetrieäquivalente Position abgebildet, sodass diese Lagen vollbesetzt sind. Die Auslenkungsparameter der korrelierten Atome wurden gleich gesetzt. Die Hauptlage wurde mit *A* und die Nebenlage mit *B* beschriftet.

Atom	W.-L.	x	y	z	Bes.	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1A	32p	0,1739(2)	0,1083(1)	0,0956(2)	0,934(4)	134(9)	102(8)	560(20)	-26(6)	-70(10)	30(10)	265(8)
Bi2A	16m	0	0,2831(2)	0,0942(3)	0,934(4)	90(10)	150(10)	530(30)	0	0	-40(20)	260(10)
Pt1A	4a	0	0	0	0,934(4)	90(20)	30(30)	540(70)	0	0	0	220(20)
Pt2	8e	1/4	1/4	0	1	80(10)	120(20)	340(40)	-31(14)	0	0	180(10)
I1A	4b	0	1/2	0	0,934(4)	210(50)	270(70)	1000(200)	0	0	0	490(60)
I2	8f	1/4	1/4	1/4	1	320(30)	340(40)	130(60)	0	0	0	260(20)
I3A	8i	0	0	0,2640(8)	0,934(4)	580(50)	550(60)	300(100)	0	0	0	460(30)
Bi1B	32p	0,174(3)	0,605(2)	0,084(3)	0,066(4)	134(9)	102(8)	560(20)	-26(6)	-70(10)	30(10)	265(8)
Bi2B	16m	0	0,785(2)	0,087(4)	0,066(4)	90(10)	150(10)	530(30)	0	0	-40(20)	260(10)
Pt1B	4b	0	1/2	0	0,066(4)	90(20)	30(30)	540(70)	0	0	0	220(20)
I1B	4a	0	0	0	0,066(4)	210(50)	270(70)	1000(200)	0	0	0	490(60)
I3B	8i	0	1/2	0,7360(8)	0,066(4)	580(50)	550(60)	300(100)	0	0	0	460(30)

Tabelle A4.21a: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in Bi₁₃Pt₃I₇ und in Bi₁₂Pt₃I₅.

Y: Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ (geordnet)				Z: Bi ₁₂ Pt ₃ I ₅		$\Delta_{\text{rel}} = (Z - Y) / Y$	
Bi1–Bi23	2 ×	320,38(5)	Bi11–Bi14	2 ×	316,98(5)	Bi1–Bi1 ¹⁹	319,4(4)
(=Bi23–Bi1)			(=Bi14–Bi11)				
Bi1–Bi4	2 ×	320,40(5)	Bi11–Bi15	2 ×	317,60(5)	Bi1–Bi2	319,7(4)
(=Bi4–Bi1)			(=Bi15–Bi11)				
Bi2–Bi24	2 ×	317,89(5)	Bi12–Bi16	2 ×	320,71(5)	Bi2–Bi1; ¹ ¹⁹	2 × 319,7(4)
(=Bi24–Bi2)			(=Bi16–Bi12)				
Bi2–Bi3	2 ×	318,81(5)	Bi12–Bi13	2 ×	320,92(5)		
(=Bi3–Bi2)			(=Bi13–Bi12)				
Bi3–Bi24	2 ×	317,91(5)	Bi13–Bi16	2 ×	315,91(5)		
(=Bi24–Bi3)			(=Bi16–Bi13)				
Bi4–Bi23	2 ×	315,88(5)	Bi14–Bi15	2 ×	319,46(5)		
(=Bi23–Bi4)			(=Bi15–Bi14)				
Bi5–Bi9	2 ×	315,66(5)	Bi17–Bi20	2 ×	315,65(5)		
(=Bi9–Bi5)			(=Bi20–Bi17)				
Bi5–Bi8	2 ×	320,53(5)	Bi17–Bi21	2 ×	320,82(5)		
(=Bi8–Bi5)			(=Bi21–Bi17)				
Bi6–Bi7	2 ×	317,02(5)	Bi18–Bi22	2 ×	318,20(5)		
(=Bi7–Bi6)			(=Bi22–Bi18)				
Bi6–Bi10	2 ×	319,95(5)	Bi18–Bi19	2 ×	318,61(5)		
(=Bi10–Bi7)			(=Bi19–Bi18)				
Bi7–Bi10	2 ×	317,98(5)	Bi19–Bi22	2 ×	317,55(5)		
(=Bi10–Bi6)			(=Bi22–Bi19)				
Bi8–Bi9	2 ×	320,45(5)	Bi20–Bi21	2 ×	320,72(5)		
(=Bi9–Bi8)			(=Bi21–Bi20)				
(Bi–Bi)_{trigonales Prisma} <i>ab</i>-Ebene (Mittelwert)				319(2)		319,6(2)	±0 %
Bi1–Bi20 ^{ix}	2 ×	342,74(5)	Bi9–Bi12	2 ×	343,05(5)	Bi1–Bi1 ¹³	343,1(6)
(=Bi20–Bi1 ⁱ)			(=Bi12–Bi9)				
Bi1–Bi5	2 ×	343,50(5)	Bi10–Bi11	2 ×	342,82(5)	Bi1–Bi2 ⁶	345,4(3)
(=Bi5–Bi1)			(=Bi11–Bi10)				
Bi2–Bi19 ^{ix}	2 ×	342,39(5)	Bi11–Bi18 ⁱⁱⁱ	2 ×	342,90(4)	Bi2–Bi1 ⁶ ;1 ¹⁴	2 × 345,4(3)
(=Bi19–Bi2 ⁱ)			(=Bi18–Bi11 ^{iv})				
Bi2–Bi6	2 ×	343,26(5)	Bi12–Bi17 ⁱⁱⁱ	2 ×	342,26(5)		
(=Bi6–Bi2)			(=Bi17–Bi12 ^{iv})				
Bi3–Bi10 ^{iv}	2 ×	341,26(5)	Bi13–Bi17	2 ×	341,30(5)		
(=Bi10–Bi3 ⁱⁱⁱ)			(=Bi17–Bi13)				
Bi3–Bi7	2 ×	342,70(4)	Bi14–Bi18	2 ×	342,87(5)		
(=Bi7–Bi3)			(=Bi18–Bi14)				
Bi4–Bi9 ^{iv} (=Bi9–Bi4 ⁱⁱⁱ)	2 ×	340,99(5)	Bi15–Bi19	2 ×	340,98(5)		
			(=Bi19–Bi15)				
Bi4–Bi8	2 ×	342,39(5)	Bi15–Bi22 ⁱⁱⁱ	2 ×	343,95(5)		
(=Bi8–Bi4)			(=Bi22–Bi15 ^{iv})				
Bi5–Bi23 ⁱⁱⁱ	2 ×	339,96(5)	Bi16–Bi20	2 ×	340,25(5)		
(=Bi23–Bi5 ^{iv})			(=Bi20–Bi16)				
Bi6–Bi24 ⁱⁱⁱ	2 ×	340,58(5)	Bi16–Bi21 ⁱⁱⁱ	2 ×	343,43(5)		
(=Bi24–Bi6 ^{iv})			(=Bi21–Bi16 ^{iv})				
Bi7–Bi14	2 ×	343,25(5)	Bi21–Bi23 ⁱ	2 ×	342,56(5)		
(=Bi14–Bi7)			(=Bi23–Bi21 ^{ix})				
Bi8–Bi13	2 ×	342,61(5)	Bi22–Bi24 ⁱ	2 ×	343,20(5)		
(=Bi13–Bi8)			(=Bi24–Bi22 ^{ix})				
(Bi–Bi)_{hexagonales Prisma} <i>ab</i>-Ebene (Mittelwert)				342(1)		345(1)	+1 %

Tabelle A4.21b: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in Bi₁₃Pt₃I₇ und in Bi₁₂Pt₃I₅. Fortsetzung.

Y: Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ (geordnet)				Z: Bi ₁₂ Pt ₃ I ₅				$\Delta_{\text{rel}} = (Z - Y) / Y$	
Bi1–Bi2 (=Bi2–Bi1)	2 ×	331,82(5)	Bi13–Bi14 (=Bi14–Bi13)	2 ×	335,59(5)	Bi1–Bi1 ⁷		334,6(8)	
Bi3–Bi4 (=Bi4–Bi3)	2 ×	336,29(5)	Bi15–Bi16 (=Bi16–Bi15)	2 ×	335,24(5)	Bi2–Bi2 ⁷		330(1)	
Bi5–Bi6 (=Bi6–Bi5)	2 ×	336,19(5)	Bi17–Bi18 (=Bi18–Bi17)	2 ×	336,39(5)				
Bi7–Bi8 (=Bi8–Bi7)	2 ×	333,62(5)	Bi19–Bi20 (=Bi20–Bi19)	2 ×	336,80(5)				
Bi9–Bi10 (=Bi10–Bi9)	2 ×	335,57(5)	Bi21–Bi22 (=Bi22–Bi21)	2 ×	332,82(5)				
Bi11–Bi12 (=Bi12–Bi11)	2 ×	333,14(5)	Bi23–Bi24 (=Bi24–Bi23)	2 ×	333,65(5)				
Bi—Bi ⊥ ab-Ebene (Mittelwert)				335(2)				332(4)	–1 %
I1–Bi10 ^{iv}		374,44(7)	I2–Bi15		374,61(8)	I1–Bi2;2 ⁷ ;2 ²¹ ;2 ²³	4 ×	381,0(5)	
I1–Bi14		374,78(7)	I2–Bi6 ⁱ		375,12(7)	I1–Bi1 ¹ ;1 ⁴ ;1 ⁶ ;1 ⁹ ; 1 ¹² ;1 ¹⁴ ;1 ¹⁸ ;1 ²⁰	8 ×	383,6(3)	
I1–Bi3		375,76(8)	I2–Bi2 ⁱ		375,62(7)				
I1–Bi18		376,37(7)	I2–Bi22 ⁱⁱⁱ		376,32(8)				
I1–Bi7		380,86(8)	I2–Bi19		377,78(7)				
I1–Bi11 ^{iv}		380,96(7)	I2–Bi24 ^x		378,49(7)				
I1–Bi8		381,62(7)	I2–Bi21 ⁱⁱⁱ		380,27(7)				
I1–Bi12 ^{iv}		381,74(8)	I2–Bi1 ⁱ		381,50(8)				
I1–Bi13		386,58(7)	I2–Bi5 ⁱ		387,75(8)				
I1–Bi4		386,98(7)	I2–Bi16		387,95(7)				
I1–Bi17		387,34(8)	I2–Bi23 ^x		389,14(7)				
I1–Bi9 ^{iv}		387,36(7)	I2–Bi20		389,35(7)				
(Bi···I)_{hexagonales Prisma} (Mittelwert)				381(5)				383(1)	+0,5 %
I3–Bi13 ^{vii}		369,52(9)	I5–Bi23 ⁱⁱ		352,95(7)	I2–Bi1;1 ⁶ ;1 ¹¹ ;1 ¹⁶	4 ×	358,2(4)	
I3–Bi17 ^{vii}		369,56(9)	I5–Bi20 ^{vii}		353,48(8)	I2–Bi2;2 ⁶ ;2 ²² ;2 ¹⁷	4 ×	360,4(5)	
I3–Bi16 ^{vii}		370,36(9)	I5–Bi4		353,52(7)	I3–Bi1;1 ⁵ ;1 ¹³ ;1 ¹⁹	4 ×	376(1)	
I3–Bi20 ^{vii}		370,42(8)	I5–Bi5		353,86(8)				
I4–Bi17 ^{vii}		352,92(8)	I5–Bi21 ^{vii}		357,70(7)				
I4–Bi9		353,48(8)	I5–Bi8		357,89(7)				
I4–Bi16 ^{vi}		353,61(7)	I5–Bi1		358,67(8)				
I4–Bi13		353,99(7)	I5–Bi1 ⁱⁱ		359,30(7)				
I4–Bi12 ^{vi}		358,00(8)	I6–Bi23		369,82(9)				
I4–Bi12		358,31(7)	I6–Bi9 ^{iv}		370,07(8)				
I4–Bi21 ^{vii}		358,75(7)	I6–Bi4		370,41(9)				
I4–Bi8		359,00(7)	I6–Bi5 ^{iv}		370,49(9)				
Bi···I_{Iodidschicht} (Mittelwert)				361(7)				365(8)	+1 %
Bi25–I8		292,49(8)	Bi26–I13		288,91(9)				
Bi25–I9		293,55(8)	Bi26–I12		292,00(8)				
Bi25–I7 ^{xi}		308,17(9)	Bi26–I14 ^v		311,10(8)				
Bi25–I11		315,05(8)	Bi26–I10		312,35(8)				
Bi25–I10		331,70(8)	Bi26–I14		337,22(8)				
Bi25–I7		334,95(8)	Bi26–I11		339,66(8)				
(Bi—I)_{Iodidobismutatschicht} (Mittelwert)				313(18)		-			-

Tabelle A4.21c: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in Bi₁₃Pt₃I₇ und in Bi₁₂Pt₃I₅. Fortsetzung.

Y: Bi ₁₃ Pt ₃ I ₇ (geordnet)				Z: Bi ₁₂ Pt ₃ I ₅		$\Delta_{\text{rel}} = (Z - Y) / Y$	
I8–Bi22 ^{ix}	378,11(8)	I10–Bi14 ^v	383,14(8)				
I8–Bi19 ^{ix}	380,11(8)	I10–Bi15 ^v	384,83(8)				
I8–Bi24	382,30(9)	I11–Bi2	374,04(8)				
I8–Bi2	383,18(8)	I11–Bi6	377,44(8)				
I9–Bi22 ^{viii}	377,27(9)	I11–Bi7	379,99(8)				
I9–Bi15 ^v	378,74(9)	I11–Bi3	382,24(8)				
I9–Bi11 ^v	379,31(8)	I12–Bi3 ⁱⁱⁱ	378,13(8)				
I9–Bi18 ^{viii}	384,66(8)	I12–Bi10	379,24(9)				
I10–Bi18 ^v	377,02(8)	I12–Bi24 ⁱⁱⁱ	386,98(8)				
I10–Bi19 ^v	378,08(8)	I12–Bi6	389,21(9)				
Bi····I Iodidobismutatschicht (Mittelwert)						-	-
Pt1–Bi3	285,57(5)	Pt4–Bi19	285,39(5)	Pt1–Bi1;1 ² ;1 ⁵ ;1 ⁷ ; 1 ¹⁰ ;1 ¹³ ;1 ¹⁵ ;1 ¹⁹	8 ×	288,0(3)	
Pt1–Bi6	285,72(5)	Pt4–Bi24 ⁱ	285,63(5)	Pt2–Bi1;1 ⁴ ;1 ⁶ ;1 ⁷	4 ×	288,5(4)	
Pt1–Bi2	286,36(5)	Pt4–Bi22	287,01(5)	Pt2–Bi2;2 ⁴ ;2 ⁶ ;2 ⁷	4 ×	287,4(4)	
Pt1–Bi8	287,05(5)	Pt4–Bi2 ⁱ	287,02(5)				
Pt1–Bi7	287,18(5)	Pt4–Bi21	287,43(5)				
Pt1–Bi1	287,58(5)	Pt4–Bi1 ⁱ	288,32(5)				
Pt1–Bi5	291,36(5)	Pt4–Bi23 ⁱ	290,70(5)				
Pt1–Bi4	291,70(5)	Pt4–Bi20	291,05(5)				
Pt2–Bi14	285,04(5)	Pt5–Bi15 ^{iv}	284,81(5)				
Pt2–Bi10	285,26(5)	Pt5–Bi18	285,12(5)				
Pt2–Bi8	286,63(5)	Pt5–Bi21	287,21(5)				
Pt2–Bi12	286,82(5)	Pt5–Bi22	287,29(5)				
Pt2–Bi11	287,04(5)	Pt5–Bi12 ^{iv}	287,38(5)				
Pt2–Bi7	287,31(5)	Pt5–Bi11 ^{iv}	287,51(5)				
Pt2–Bi9	291,91(5)	Pt5–Bi16 ^{iv}	291,62(5)				
Pt2–Bi13	292,11(5)	Pt5–Bi17	292,07(5)				
Pt3–Bi14	285,38(5)	Pt6–Bi10 ^{iv}	285,20(5)				
Pt3–Bi15	285,44(5)	Pt6–Bi24	285,61(5)				
Pt3–Bi18	285,67(5)	Pt6–Bi6 ^{iv}	285,73(5)				
Pt3–Bi19	286,32(5)	Pt6–Bi3	285,94(5)				
Pt3–Bi17	288,58(5)	Pt6–Bi23	288,41(5)				
Pt3–Bi20	288,67(5)	Pt6–Bi9 ^{iv}	288,93(5)				
Pt3–Bi13	289,11(5)	Pt6–Bi4	288,96(5)				
Pt3–Bi16	289,41(5)	Pt6–Bi5 ^{iv}	289,08(5)				
Bi–Pt (Mittelwert)						288,0(4)	±0 %

Tabelle A4.21d: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$. Fortsetzung.

Y: $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ (geordnet)				Z: $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$				$\Delta_{\text{rel}} = (Z - Y) / Y$	
I1-I3 (=I3-I1)	2 ×	420,1(1)	I2-I6 ^{vii} (=I6-I2 ^{vii})	2 ×	421,4(1)	I3-I1 ⁸		413(2)	
Hexagonales Prisma***Iodidschicht (Mittelwert)						I1-I3 ^{22;33}	2 ×	413(2)	
								413	-2 %
I1-I13 ^v (=I13-I1 ^v)	2 ×	419,4(1)	I2-I7 ⁱ (=I7-I2 ^{ix})	2 ×	428,8(1)				
Hexagonales Prisma***Iodidobismutatschicht (Mittelwert)								-	-

Die Mittelwerte sind mit der Standardabweichung der Mittelung (in Klammern) angegeben. Die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der einzelnen Abstandswerte wurde vernachlässigt. Für $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ beziehen sich alle Abstände auf die Hauptlage.

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ sind:

- | | | | |
|----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|
| (i) $x, y+1, z;$ | (ii) $1-x, -y, -z;$ | (iii) $x-1, y, z;$ | (iv) $x+1, y, z;$ |
| (v) $1-x, 1-y, 1-z;$ | (vi) $-x, 1-y, -z;$ | (vii) $1-x, 1-y, -z;$ | (viii) $2-x, 1-y, 1-z;$ |
| (ix) $x, y-1, z;$ | (x) $x-1, y+1, z;$ | (xi) $1-x, -y, 1-z.$ | |

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ sind:

- | | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| (¹) $x-1/2, y+1/2, z;$ | (²) $-x, -y, -z;$ | (³) $x, y+1/2, z-1/2;$ | (⁴) $1/2-x, 1/2-y, -z;$ |
| (⁵) $-x, -y, z;$ | (⁶) $1/2-x, 1/2-y, z;$ | (⁷) $x, y, -z;$ | (⁸) $x, y-1/2, z+1/2;$ |
| (⁹) $x-1/2, y+1/2, -z;$ | (¹⁰) $-x, y, -z;$ | (¹¹) $1/2-x, y, 1/2-z;$ | (¹²) $1/2-x, y+1/2, -z;$ |
| (¹³) $x, -y, z;$ | (¹⁴) $x-1/2, 1/2-y, z;$ | (¹⁵) $x, -y, -z;$ | (¹⁶) $x, 1/2-y, 1/2-z;$ |
| (¹⁷) $x+1/2, y, 1/2-z;$ | (¹⁸) $x-1/2, 1/2-y, -z;$ | (¹⁹) $-x, y, z;$ | (²⁰) $1/2-x, y+1/2, z;$ |
| (²¹) $-x, 1-y, -z;$ | (²²) $-x, 1/2-y, 1/2-z;$ | (²³) $-x, 1-y, z;$ | (²⁴) $x, y-1/2, 1/2-z.$ |

Tabelle A4.22: Kristallographische und strukturelle Daten für Bi₂Pt(*hP9*).

Summenformel	Bi ₂ Pt
Molare Masse	613,05 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, <i>P31m</i> (Nr. 157)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 3
Gitterparameter	<i>a</i> = <i>b</i> = 657,30(7) pm <i>c</i> = 616,65(7) pm $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	<i>V</i> = 230,73(6) × 10 ⁶ pm ³
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 13,24 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	Plättchen, silbern
Größe des Kristalls	0,044 × 0,037 × 0,020 mm ³
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK _α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$6,60^\circ \leq 2\theta \leq 68,63^\circ$ $-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, -9 \leq l \leq 8$
Temperatur	<i>T</i> = 296(1) K
Absorptionskorrektur	numerisch nach Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 159,2 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren
gemessene / unabhängige Reflexe	3135 / 698
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> _{int} = 0,037, <i>R</i> _σ = 0,027
Vollständigkeit	98,2 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von <i>F</i> ² , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	698 / 0 / 19
Gütwerte der Verfeinerung	<i>R</i> ₁ (679 <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)) = 0,017 <i>R</i> ₁ (alle <i>F</i> _o ²) = 0,019 <i>wR</i> ₂ (alle <i>F</i> _o ²) = 0,032 <i>Goof</i> (für <i>F</i> ²) = 1,08 Flack-Parameter (alle Daten) <i>x</i> = -0,12(3)
min. / max. Restelektronendichte:	-1,8 / 1,6 e × 10 ⁻⁶ pm ⁻³

Tabelle A4.23: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, Koeffizienten U_{ij} ($/\text{pm}^2$) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$. Für alle Atome gilt $U_{23} = 0$. U_{eq} ($/\text{pm}^2$) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	W.-L.	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Pt	3c	0,26300(8)	0	0,00000(9)	90(2)	91(2)	135(3)	-6(2)	46(2)	105(1)
Bi1	1a	0	0	-0,3451(2)	146(3)	146(3)	104(5)	0	73(1)	132(2)
Bi2	2b	2/3	1/3	-0,2157(1)	103(2)	103(2)	116(3)	0	51,3(9)	107(1)
Bi3	3c	0,61124(9)	0	0,27284(9)	109(2)	110(2)	117(2)	-8(2)	55(1)	112(1)

Tabelle A4.24: Ausgewählte interatomare Abstände ($/\text{pm}$) und Winkel ($/^\circ$) in $\text{Bi}_2\text{Pt}(hP9)$.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Winkel
Bi1–Pt;Pt ⁱⁱ ;Pt ^{iv}	3 × 274,2(1)	Bi1–Bi3 ^{ix} ;3 ^x ;3 ^{xi}	3 × 347,55(9)	Pt–Bi1–Pt ⁱⁱ	66,19(3)
Bi2–Pt;Pt ⁱⁱⁱ ;Pt ^{vi}	3 × 279,22(6)	Pt–Pt ⁱⁱ ;Pt ^{iv}	2 × 299,4(1)	Pt–Bi2–Pt ^{vi}	99,18(2)
Bi3–Pt	284,08(8)	Pt–Pt ⁱⁱⁱ ;Pt ^v	2 × 425,22(8)	Pt–Bi3 ^{vi} –Pt ^{vi}	64,22(3)
Bi3–Pt ⁱⁱⁱ ;Pt ^{vi}	2 × 281,63(7)			Pt–Bi3 ^{vi} –Pt ⁱⁱ	97,47(3)

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind:

- | | | | |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------|
| (i) $-y, x-y-1, z;$ | (ii) $-y, x-y, z;$ | (iii) $1-y, x-y, z;$ | (iv) $y-x, -x, z;$ |
| (v) $1-x+y, -x, z;$ | (vi) $1-x+y, 1-x, z;$ | (vii) $x+1, y, z+1;$ | (viii) $y, x-1, z;$ |
| (ix) $x-1, y, z-1;$ | (x) $-y, x-y-1, z-1;$ | (xi) $1-x+y, 1-x, z-1.$ | |

Tabelle A4.25: Kristallographische und strukturelle Daten für $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$.

Summenformel	$\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$
Molare Masse	2887,39 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Fddd$ (Nr. 70)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 8$
Gitterparameter	$a = 710,93(3) \text{ pm}$ $b = 1665,74(7) \text{ pm}$ $c = 3161,3(1) \text{ pm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 3743,7(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 10,25 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	rautenförmig, silbern
Größe des Kristalls	$0,102 \times 0,047 \times 0,036 \text{ mm}^3$
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$6,39^\circ \leq 2\theta \leq 77,90^\circ$ $-12 \leq h \leq 12, -28 \leq k \leq 27, -49 \leq l \leq 55$
Temperatur	$T = 296(1) \text{ K}$
Absorptionskorrektur	numerisch nach Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 115,2 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren, Extinktion ($x = 1,11(2) \times 10^{-4}$)
gemessene / unabhängige Reflexe	23635 / 2597
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,056, R_\sigma = 0,033$
Vollständigkeit	95,4 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F^2 , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	2597 / 0 / 43
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(2118 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,019$ $R_1(\text{alle } F_o^2) = 0,030$ $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0,026$ $\text{Goof}(\text{für } F^2) = 0,97$
min. / max. Restelektronendichte:	$-1,6 / 1,9 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Tabelle A4.26: Kristallographische und strukturelle Daten für Bi₁₄Rh₃.

Summenformel	Bi ₁₄ Rh ₃
Molare Masse	3234,45 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Fddd</i> (Nr. 70)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 8
Gitterparameter	<i>a</i> = 690,02(3) pm <i>b</i> = 1736,16(7) pm <i>c</i> = 3169,4(1) pm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	<i>V</i> = 3796,9(3) × 10 ⁶ pm ³
Dichte	$\rho_{\text{berechnet}} = 11,32 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgestalt und Farbe	rautenförmig, silbern
Größe des Kristalls	0,043 × 0,027 × 0,021 mm ³
Messeinrichtung	Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker) Graphit-Monochromator, MoK _α -Strahlung $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$5,14^\circ \leq 2\theta \leq 54,98^\circ$ $-8 \leq h \leq 8, -22 \leq k \leq 21, -40 \leq l \leq 40$
Temperatur	<i>T</i> = 296(1) K
Absorptionskorrektur	numerisch nach Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 131,7 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktoren
gemessene / unabhängige Reflexe	8094 / 1075
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> _{int} = 0,055, <i>R</i> _σ = 0,029
Vollständigkeit	98,4 %
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von <i>F</i> ² , anisotrope Temperaturfaktoren
Daten / Beschränkungen / Parameter	1075 / 0 / 42
Gütwerte der Verfeinerung	<i>R</i> ₁ (855 <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)) = 0,019 <i>R</i> ₁ (alle <i>F</i> _o ²) = 0,027 <i>wR</i> ₂ (alle <i>F</i> _o ²) = 0,059 <i>Goof</i> (für <i>F</i> ²) = 1,08
min. / max. Restelektronendichte:	-2,1 / 2,6 e × 10 ⁻⁶ pm ⁻³

Tabelle A4.27: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, Koeffizienten U_{ij} (/ pm²) des Tensors der anisotropen Auslenkung und äquivalente Auslenkungsparameter für die Atome in Bi₁₂Rh₃Cl₂, Bi₁₂Rh₃Bi₂ (= Bi₁₄Rh₃) und Bi₁₂Rh₃Br₂^[91]. U_{eq} (/ pm²) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Die literaturbekannten Daten von Bi₁₄Rh₃^[171] (kursiv geschrieben) wurden korrigiert:

Bi2 wurde um $x-1/2$ verschoben und zu Bi1 umbenannt,

Bi1 wurde um $x+1/2$ verschoben und zu Bi2 umbenannt,

Bi3 wurde um $x+1/2$ verschoben und mit $3/4-x$, $3/4-y$, z transformiert und

Bi4 wurde um $x+1/2$ verschoben und mit $x-1/2$, $3/4-y$, z transformiert.

Atom	W.-L.	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq} , U_{iso}
Bi₁₂Rh₃Cl₂											
Bi1	32h	-0,00156(2)	0,25317(2)	0,07267(2)	157,9(6)	131,4(6)	150,8(6)	28,2(5)	19,1(5)	7,5(4)	146,7(3)
Bi2	32h	0,41674(2)	0,17921(2)	0,07255(2)	119,5(6)	164,7(6)	141,6(6)	-2,5(5)	-5,7(5)	26,8(4)	141,9(3)
Bi3	32h	0,16245(2)	0,41302(2)	0,01359(2)	147,5(6)	113,7(5)	177,4(6)	2,8(5)	39,2(5)	-13,9(4)	146,2(3)
Rh1	16c	1/4	1/4	0	129(2)	95(2)	137(2)	0(1)	15(2)	19(1)	112(1)
Rh2	8a	1/8	1/8	1/8	135(3)	147(2)	91(2)	0	0	0	125(1)
Cl	16f	1/8	0,4142(1)	1/8	460(13)	348(9)	426(10)	0	-249(9)	0	411(5)
Bi₁₄Rh₃											
Bi1	32h	-0,00577(8)	0,24538(3)	0,07201(2)	184(3)	146(3)	127(2)	25(2)	16(2)	23(2)	152(2)
		-0,0063(1)	0,2451(1)	0,0719(1)	178(2)	158(2)	148(1)	23(1)	-17(1)	-23(1)	
Bi2	32h	0,42821(9)	0,18395(3)	0,07299(2)	162(3)	172(3)	118(2)	3(2)	4(2)	33(2)	150(2)
		0,4289(1)	0,1844(1)	0,0730(1)	159(2)	174(2)	141(1)	1(1)	2(1)	-25(1)	
Bi3	32h	0,15804(9)	0,40730(3)	0,01619(2)	222(4)	126(2)	144(3)	0(2)	48(2)	-20(2)	164(2)
		0,1580(1)	0,4070(1)	0,0160(1)	197(2)	142(1)	169(1)	-6(1)	36(1)	-15(1)	
Rh1	16c	1/4	1/4	0	205(10)	105(7)	81(6)	2(6)	21(6)	15(5)	130(3)
		1/4	1/4	0	182(5)	122(4)	129(3)	-5(4)	-16(4)	-10(3)	
Rh2	8a	1/8	1/8	1/8	177(14)	112(10)	58(9)	0	0	0	116(5)
		1/8	1/8	1/8	159(6)	134(5)	96(5)	0	0	0	
Bi4	16f	1/8	0,40645(5)	1/8	528(8)	211(4)	197(4)	0	-116(4)	0	312(3)
		1/8	0,4072(1)	1/8	470(4)	201(2)	200(2)	0	-88(3)	0	
Bi₁₂Rh₃Br₂											
Bi1	32h	0,00183(5)	0,25119(1)	0,07188(1)	172(2)	124(1)	137(1)	22(1)	24(1)	3(1)	144,3(7)
Bi2	32h	0,41509(5)	0,17797(1)	0,07198(1)	131(2)	156(1)	133(1)	-10(1)	-9(1)	20(1)	139,9(7)
Bi3	32h	0,16446(5)	0,41266(1)	0,01374(1)	161(2)	115(1)	162(1)	-3(1)	42(1)	-14(1)	145,8(7)
Rh1	16c	1/4	1/4	0	164(5)	109(3)	118(3)	-9(3)	36(3)	23(3)	130(2)
Rh2	8a	1/8	1/8	1/8	205(8)	115(5)	87(5)	0	0	0	136(3)
Br	16f	1/8	0,41546(6)	1/8	313(9)	236(5)	269(5)	0	-97(5)	0	273(3)

Tabelle A4.28: Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) und Winkel (/ °) in Bi₁₂Rh₃Cl₂, Bi₁₂Rh₃Bi₂ (= Bi₁₄Rh₃), and Bi₁₂Rh₃Br₂ [91].

		A: Bi ₁₂ Rh ₃ Cl ₂ X = Cl	B: Bi ₁₄ Rh ₃ X = Bi	$\Delta_{\text{rel}} =$ (B-A) / A	C: Bi ₁₂ Rh ₃ Br ₂ X = Br	$\Delta_{\text{rel}} =$ (C-A) / A
Bi1–Bi3 ⁱ (= Bi3–Bi1 ^{vi})	2 ×	317,23(2)	324,13(7)	+2,2 %	317,05(4)	–0,1 %
Bi1–Bi2		321,89(2)	317,89(8)	–1,2 %	320,89(5)	–0,3 %
Bi1–Bi2 ⁱⁱ (= Bi2–Bi1 ⁱⁱ)	2 ×	325,69(2)	333,32(7)	+2,3 %	323,97(4)	–0,5 %
Bi1–Bi3		345,50(2)	350,86(7)	+1,6 %	348,65(4)	+0,9 %
Bi2–Bi3 ⁱⁱⁱ (= Bi3–Bi2 ⁱⁱⁱ)	2 ×	317,69(2)	329,43(7)	+3,7 %	317,93(3)	+0,1 %
Bi2–Bi3 ^{iv} (= Bi3–Bi2 ^{iv})	2 ×	344,33(2)	348,04(7)	+1,1 %	348,01(4)	+1,1 %
Bi2–Bi2 ^v		346,84(3)	340,1(1)	–1,9 %	349,74(6)	+0,8 %
Bi3–Bi3 ^{iv}		327,69(3)	319,7(1)	–2,4 %	327,42(7)	–0,1 %
Mittelwert Bi–Bi (12 Abstände)		329,3	333,2	+1,2 %	330,1	+0,2 %
Bi···Bi der quadratischen [RhBi _{8/2}]-Antiprismen ≥						
		372,41(2)	369,17(7)	–0,9 %	379,36(4)	+1,9 %
Bi···Bi zwischen Strängen aus [RhBi _{8/2}]-Würfeln ≥						
		373,77(2)	369,99(8)	–1,0 %	380,01(4)	+1,7 %
Rh1–Bi3;3 ⁱⁱⁱ	2 ×	281,88(2)	285,03(5)	+1,1 %	283,53(3)	+0,6 %
Rh1–Bi2;2 ⁱⁱⁱ	2 ×	283,83(2)	285,98(5)	+0,8 %	285,12(3)	+0,5 %
Rh1–Bi3;3 ^{iv}	2 ×	283,60(2)	290,19(6)	+2,3 %	285,23(3)	+0,6 %
Rh1–Bi1;1 ⁱⁱⁱ	2 ×	291,16(2)	288,61(5)	–0,9 %	290,1(3)	–0,4 %
Mittelwert Bi–Rh der [RhBi_{8/2}]-Würfel (8 Abstände)		285,1	287,5	+0,8 %	286,0	+0,3 %
Rh2–Bi2;2 ⁱⁱ ;2 ^{vii} ;2 ^{viii}	4 ×	280,46(2)	285,34(6)	+1,7 %	282,41(3)	+0,7 %
Rh2–Bi1;1 ⁱⁱ ;1 ^{vii} ;1 ^{viii}	4 ×	284,69(1)	282,90(5)	–0,6 %	285,36(3)	+0,2 %
Mittelwert Bi–Rh der quadratischen [RhBi_{8/2}]-Antiprismen (8 Abstände)		282,6	284,1	+0,5 %	283,9	+0,5 %
X–Bi1;1 ^{vii}	2 ×	327,7(2)	338,47(8)	+3,3 %	335,66(9)	+2,4 %
X–Bi1 ^x ;1 ^{xi}	2 ×	341,78(7)	349,53(7)	+2,3 %	348,29(5)	+1,9 %
X–Bi2 ^{iv} ;2 ^{ix}	2 ×	342,7(1)	349,83(8)	+2,1 %	347,05(8)	+1,3 %
X–Bi3;3 ^{vii}	2 ×	353,22(2)	345,62(5)	–2,2 %	355,75(3)	+0,7 %
Mittelwert Bi–X (8 Abstände)		341,4	345,9	+1,3 %	346,7	+1,6 %
X···X		378,7(1)	361,89(5)	–4,4 %	383,48(8)	+1,3 %
Bi1–Rh2–Bi1 ^{vii}		82,834(1)	84,747(1)	+2,3 %	84,008(1)	+1,4 %
Bi1–Rh2–Bi2 ^{viii}		144,957(1)	147,335(1)	+1,6 %	144,807(1)	–0,1 %
Bi1–Rh2–Bi1 ^{viii}		143,152(1)	142,800(1)	–0,2 %	143,938(1)	+0,5 %
Bi1–Rh2–Bi2 ^{vii}		82,438(1)	81,035(1)	–1,7 %	83,846(1)	+1,7 %

Generatoren der symmetrieäquivalenten Atome sind:

- (i) $x-1/4, y-1/4, -z$; (ii) $1/4-x, 1/4-y, z$; (iii) $1/2-x, 1/2-y, -z$; (iv) $3/4-x, 3/4-y, z$;
(v) $5/4-x, 1/4-y, z$; (vi) $1/4+x, 1/4+y, -z$; (vii) $1/4-x, y, 1/4-z$; (viii) $x, 1/4-y, 1/4-z$;
(ix) $1/2-x, 3/4-y, 1/4-z$; (x) $-x-1/4, 3/4-y, z$; (xi) $1/2+x, 3/4-y, 1/4-z$.

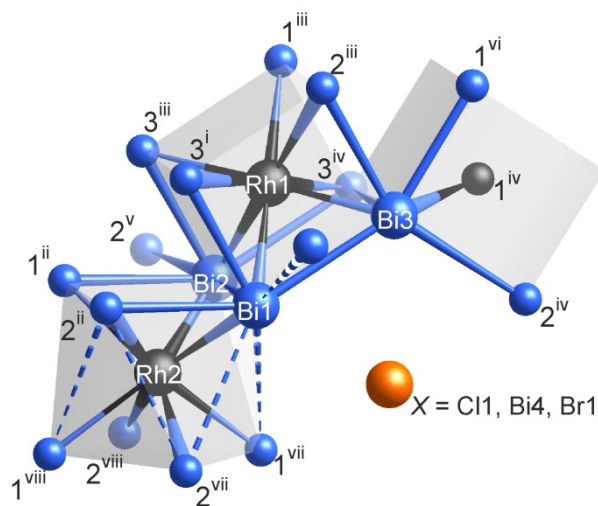


Abbildung A4.29: Übersicht über symmetrieäquivalente Atome für den Vergleich der ausgewählten interatomaren Abstände (/ pm) und Winkel (/ °) in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$, $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ (= $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$), and $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ ^[91].

A5 Ergänzende kristallographische Betrachtungen und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

$I2_1/m2_1/m2_1/a$ (Nr. 74)	<table><tr><td>Ni1: 4e <i>mm2</i></td><td>Ni2: 8i <i>.m.</i></td><td>Ni3: 8i <i>.m.</i></td><td>Bi1: 4e <i>mm2</i></td><td>Bi2: 8i <i>.m.</i></td><td>Bi3: 8i <i>.m.</i></td><td>Bi4/□: 4a <i>2/m..</i></td><td>Bi5/□: 8h <i>m..</i></td></tr><tr><td>1/2 3/4 0,717</td><td>0,424 1/4 0,676</td><td>0,378 3/4 0,569</td><td>1/2 1/4 0,871</td><td>0,290 3/4 0,802</td><td>0,290 1/4 0,611</td><td>1/2 1/2 1/2</td><td>1/2 0,662 0,497</td></tr></table>								Ni1: 4e <i>mm2</i>	Ni2: 8i <i>.m.</i>	Ni3: 8i <i>.m.</i>	Bi1: 4e <i>mm2</i>	Bi2: 8i <i>.m.</i>	Bi3: 8i <i>.m.</i>	Bi4/□: 4a <i>2/m..</i>	Bi5/□: 8h <i>m..</i>	1/2 3/4 0,717	0,424 1/4 0,676	0,378 3/4 0,569	1/2 1/4 0,871	0,290 3/4 0,802	0,290 1/4 0,611	1/2 1/2 1/2	1/2 0,662 0,497			
	Ni1: 4e <i>mm2</i>	Ni2: 8i <i>.m.</i>	Ni3: 8i <i>.m.</i>	Bi1: 4e <i>mm2</i>	Bi2: 8i <i>.m.</i>	Bi3: 8i <i>.m.</i>	Bi4/□: 4a <i>2/m..</i>	Bi5/□: 8h <i>m..</i>																			
	1/2 3/4 0,717	0,424 1/4 0,676	0,378 3/4 0,569	1/2 1/4 0,871	0,290 3/4 0,802	0,290 1/4 0,611	1/2 1/2 1/2	1/2 0,662 0,497																			
<table><tr><td>Ni: 4h <i>m..</i></td><td>Ni: 8i 1</td><td>Ni: 8i 1</td><td>Bi: 4h <i>m..</i></td><td>Bi: 8i 1</td><td>Bi: 8i 1</td><td>Bi: 2a <i>2/m..</i></td><td>□ : 2d <i>2/m..</i></td><td>□ : 4h <i>m..</i></td><td>□ : 4h <i>m..</i></td></tr><tr><td>1/2 0,75 0,717</td><td>0,424 0,25 0,676</td><td>0,378 0,75 0,569</td><td>1/2 0,25 0,871</td><td>0,290 0,75 0,802</td><td>0,290 0,25 0,611</td><td>1/2 1/2 1/2</td><td>0 0 0</td><td>1/2 0,662 0,497</td><td>0 0,162 0,997</td></tr></table>								Ni: 4h <i>m..</i>	Ni: 8i 1	Ni: 8i 1	Bi: 4h <i>m..</i>	Bi: 8i 1	Bi: 8i 1	Bi: 2a <i>2/m..</i>	□ : 2d <i>2/m..</i>	□ : 4h <i>m..</i>	□ : 4h <i>m..</i>	1/2 0,75 0,717	0,424 0,25 0,676	0,378 0,75 0,569	1/2 0,25 0,871	0,290 0,75 0,802	0,290 0,25 0,611	1/2 1/2 1/2	0 0 0	1/2 0,662 0,497	0 0,162 0,997
Ni: 4h <i>m..</i>	Ni: 8i 1	Ni: 8i 1	Bi: 4h <i>m..</i>	Bi: 8i 1	Bi: 8i 1	Bi: 2a <i>2/m..</i>	□ : 2d <i>2/m..</i>	□ : 4h <i>m..</i>	□ : 4h <i>m..</i>																		
1/2 0,75 0,717	0,424 0,25 0,676	0,378 0,75 0,569	1/2 0,25 0,871	0,290 0,75 0,802	0,290 0,25 0,611	1/2 1/2 1/2	0 0 0	1/2 0,662 0,497	0 0,162 0,997																		

$k2$

$P2/m2/n2_1/a$
(Nr. 53)

Bi₂₈Ni₂₅

Bi_{27,5}Ni₂₅

Abbildung A5.1: Gruppe-Untergruppe-Beziehung für das Modell Bi_{27,5}Ni₂₅ zur Kristallstruktur von Bi₂₈Ni₂₅. Die 4a-Lage der Raumgruppe *Imma* wird durch den Abbau der Zentrierung in die Lagen 2a und 2d der Raumgruppe *Pmna* überführt.

$I12/m1$ (Nr. 12)	Ni1: $4i$ m	Ni2: $4i$ m	Ni3: $4i$ m	Ni4: $4i$ m	Ni5: $4i$ m	Bi1: $4i$ m	Bi2: $4i$ m	Bi3: $4i$ m	Bi4: $4i$ m	Bi5: $4i$ m	I: $4i$ m	Bi6/ \square : $8j$ 1	Bi7/ \square : $4f$ 1		
Bi ₂₈ Ni ₂₅ I ₅	0,241 1/2 0,567	0,321 0 0,594	0,376 1/2 0,681	0,383 0 0,793	0,337 1/2 0,888	0,231 0 0,435	0,372 1/2 0,481	0,465 0 0,629	0,477 1/2 0,825	0,401 0 0,988	0,640 0 0,752	0,249 0,096 0,751	1/4 1/4 3/4		
$k2$ a, b, c 1/4, -1/4, 1/4	$x - 1/4, y + 1/4, z - 1/4$														
$P12/n1$ (Nr. 13)	Ni: $4g$ 1	Ni: $4g$ 1	Ni: $4g$ 1	Ni: $4g$ 1	Ni: $4g$ 1	Bi: $4g$ 1	Bi: $4g$ 1	Bi: $4g$ 1	Bi: $4g$ 1	Bi: $4g$ 1	I: $4g$ 1	\square : $4g$ 1	\square : $4g$ 1	Bi: $2b$ 1	\square : $2d$ 1
Bi _{27,5} Ni ₂₅ I ₅	-0,009 0,750 0,317	0,071 0,250 0,344	0,126 0,750 0,431	0,133 0,250 0,543	0,087 0,750 0,638	-0,019 0,250 0,285	0,122 0,750 0,231	0,215 0,250 0,379	0,227 0,750 0,575	0,151 0,250 0,738	0,390 0,250 0,502	-0,001 0,346 0,501	0,499 0,846 0,001	0 1/2 1/2	1/2 0 0

Abbildung A5.2: Gruppe-Untergruppe-Beziehung für das Modell Bi_{27,5}Ni₂₅I₅ zur Kristallstruktur von Bi₂₈Ni₂₅I₅. Die 4f-Lage der Raumgruppe *I2/m* wird durch den Abbau der Zentrierung in die Lagen 2b und 2d der Raumgruppe *P2/n* überführt.

$P2_1/b2_1/a2/m$ (Nr. 55)	Ni1: 4h ..m	Ni2: 4g ..m	Ni3: 4h ..m	Ni4: 4g ..m	Bi1: 4g ..m	Bi2: 4h ..m	Bi3: 4g ..m	Bi4: 4h ..m	S/□: 4e ..2
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$	0,392 0,429 1/2	0,445 0,317 0	0,531 0,308 1/2	0,597 0,409 0	0,296 0,398 0	0,400 0,170 1/2	0,565 0,147 0	0,687 0,332 1/2	1/2 1/2 0,270
t_2									
$Pba2$ (Nr. 32)	Ni1: 4c 1	Ni2: 4c 1	Ni3: 4c 1	Ni4: 4c 1	Bi1: 4c 1	Bi2: 4c 1	Bi3: 4c 1	Bi4: 4c 1	S: 2a ..2
$\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit S^{2-}	0,392 0,429 0,500	0,445 0,317 0	0,531 0,308 0,500	0,597 0,409 0	0,296 0,398 0	0,400 0,170 0,500	0,565 0,147 0	0,687 0,332 0,500	1/2 1/2 0,270

Abbildung A5.3: Gruppe-Untergruppe-Beziehung für das Modell $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit S^{2-} zur Kristallstruktur von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$. Die 4e-Lage der Raumgruppe $Pbam$ wird in zwei Lagen 2a der Raumgruppe $Pba2$ aufgetrennt, von denen nur eine als vollbesetzt angenommen wird.

$P2_1/b2_1/a2/m$ (Nr. 55)	Ni1: 4h ..m	Ni2: 4g ..m	Ni3: 4h ..m	Ni4: 4g ..m	Bi1: 4g ..m	Bi2: 4h ..m	Bi3: 4g ..m	Bi4: 4h ..m	S/□: 4e ..2					
<div>Bi₈Ni₈S</div>	0,392 0,429 1/2	0,445 0,317 0	0,531 0,308 1/2	0,597 0,409 0	0,296 0,398 0	0,400 0,170 1/2	0,565 0,147 0	0,687 0,332 1/2	1/2 1/2 0,270					
k2 a, b, 2c	x, y, 1/2z													
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					
$P2_1/n2_1/n2/m$ (Nr. 58)	Ni1: 8h 1	Ni2: 4g ..m	Ni5: 4g ..m	Ni3: 8h 1	Ni4: 4g ..m	Ni6: 4g ..m	Bi1: 4g ..m	Bi5: 4g ..m	Bi2: 8h 1	Bi3: 4g ..m	Bi6: 4g ..m	Bi4: 8h 1	S: 4e ..2	□: 4e ..2
<div>Bi₈Ni₈S mit S₂²⁻</div>	0,392 0,429 0,250	0,445 0,317 0	0,445 0,317 1/2	0,531 0,308 0,250	0,597 0,409 0	0,597 0,409 1/2	0,296 0,398 0	0,296 0,398 1/2	0,400 0,170 0,250	0,565 0,147 1/2	0,565 0,147 0	0,687 0,332 0,250	1/2 1/2 0,135	1/2 1/2 0,635

Abbildung A5.4: Gruppe-Untergruppe-Beziehung für das Modell $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit S_2^{2-} zur Kristallstruktur von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$. Die 4e-Lage der Raumgruppe $Pbam$ wird in zwei Lagen 4e der Raumgruppe $Pnnm$ überführt, von denen nur eine als vollbesetzt angenommen wird.

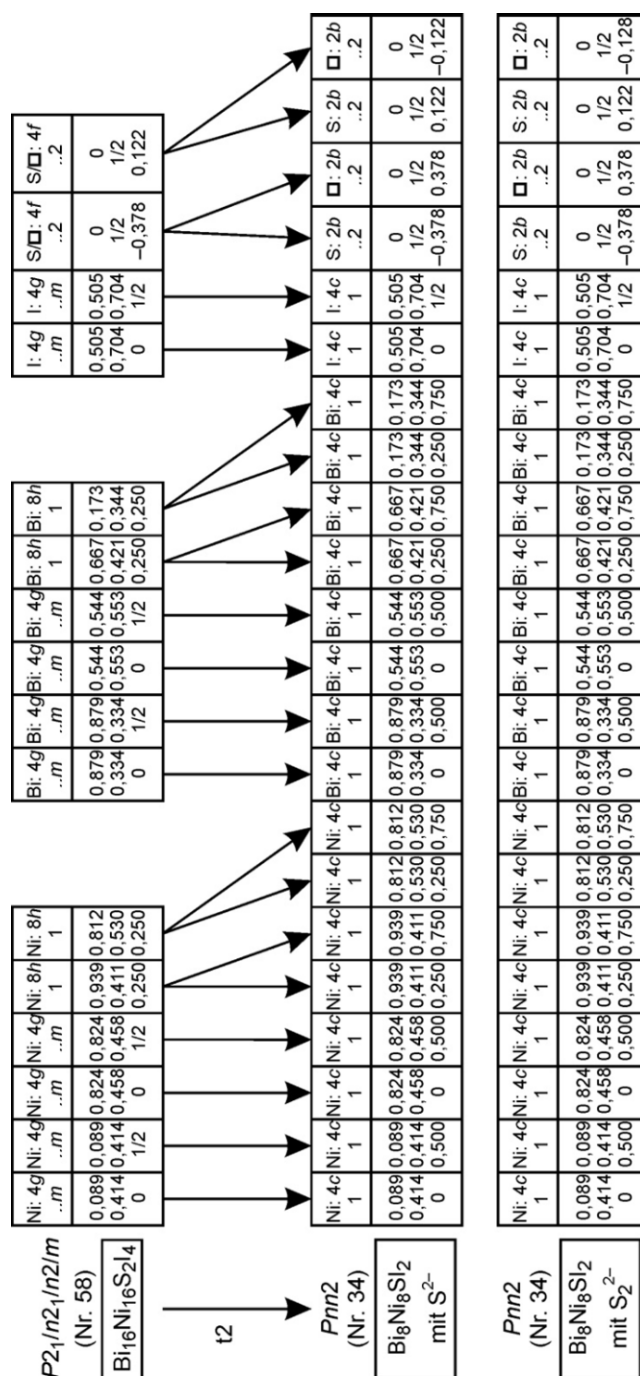


Abbildung A5.5: Gruppe-Untergruppe-Beziehung für die Modelle $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ mit S^{2-} und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ mit S_2^{2-} zur Kristallstruktur von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$. Die Basis für die Ordnungsmodelle bildet ein Strukturmodell für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ mit verdoppelter Größe der Elementarzelle ($\text{Bi}_{16}\text{Ni}_{16}\text{S}_2\text{I}_4$; $a = 992,5$ pm; $b = 2157,5$ pm; $c = 831,6$ pm) und doppeltem Satz definierender Atome. Die $4f$ -Lagen der Raumgruppe $Pnnm$ werden in je zwei Lagen $2b$ der Raumgruppe $Pnn2$ überführt, von denen nur zwei als vollbesetzt angenommen werden. Im Modell $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ mit S_2^{2-} wurde zudem der z -Wert um $+0,006$ erhöht um den Abstand der Schwefelatome auf $d(\text{S}-\text{S}) = 208$ pm festzulegen. Dieser entspricht somit dem Mittelwert der in $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ vorhanden kurzen $\text{S}-\text{S}$ -Abstände ($202,9$ pm und $212,9$ pm).^[85]

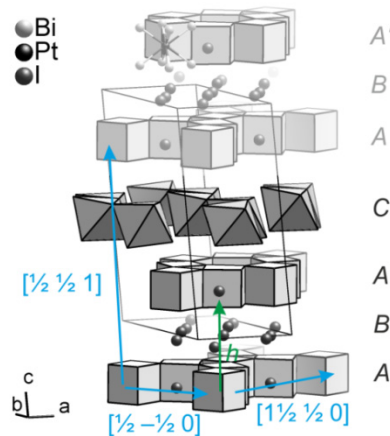


Abbildung A5.6: Relative Position der honigwabenförmigen ${}^2[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze (A und A') zu einander in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Die Vektoren beziehen sich auf die Neubestimmte, geordnete Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Das Inkrement senkrecht zur ab -Ebene entspricht dem Vektor h , dessen Länge 880 pm beträgt. Das Inkrement parallel zur ab -Ebene beschreiben die Vektoren $[\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0]$ bzw. $[\frac{3}{2} \frac{1}{2} 0]$, die ungefähr dieselben Längen wie a (= 913.4(3) pm) bzw. b (= 1580.0(4) pm) haben. Die Schicht A' wird somit durch eine virtuelle Verschiebung der benachbarten Schicht A um h und $(a-b)/4$ erhalten. Das Inkrement eines $A-B-A'$ Blocks zur nächsten Translationseinheit entlang der c -Achse beschreibt der Vektor $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]$. Da die Iodidionen der Iodid- (B) und Iodidobismutatschichten (C) sich etwas denen in den hexagonal-prismatischen Lücken annähern, resultieren eine Verzerrung der $[\text{Bi}_2\text{I}_{4/2}]$ -Oktaeder und eine Wellung der Iodidschicht.

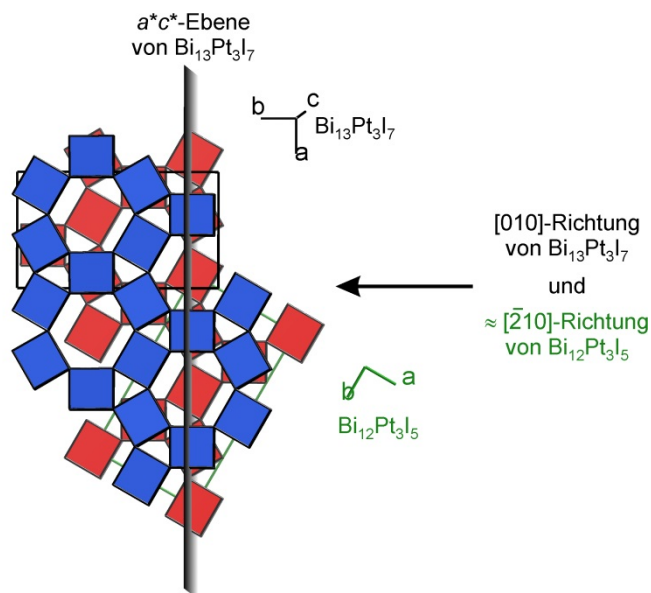


Abbildung A5.7: Relative (topotaktische) Lage der Einheitszellen von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ zueinander in der Umwandlungsregion eines Kompositkristalls. Die roten bzw. blauen Polyeder repräsentieren die $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfel der benachbarten intermetallischen ${}^2[(\text{PtBi}_4)_3\text{I}]$ -Netze A bzw. A' . Die $[010]$ -Richtung in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ entspricht ungefähr der $[\bar{2}10]$ -Richtung in $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$.

A6 Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen

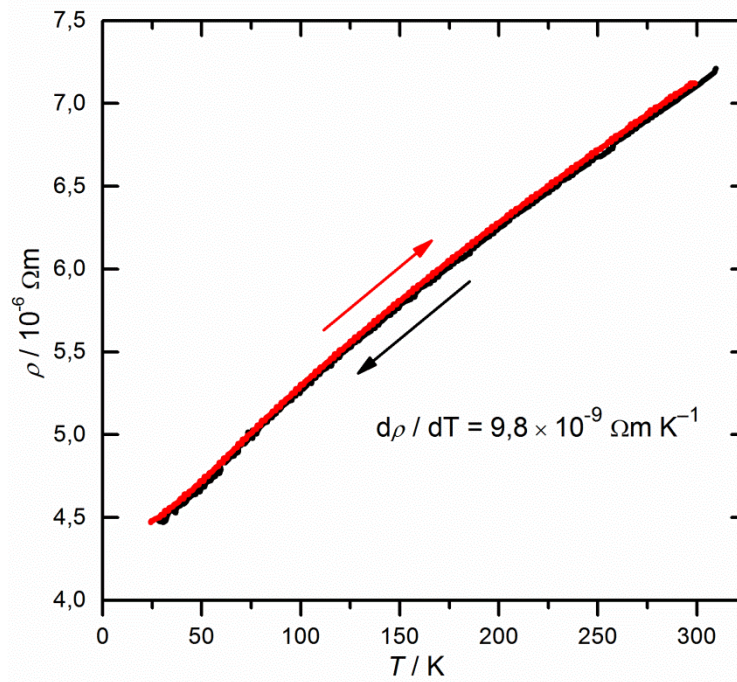


Abbildung A6.1: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes parallel zur Nadelachse (entlang b) eines $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Kristalls.

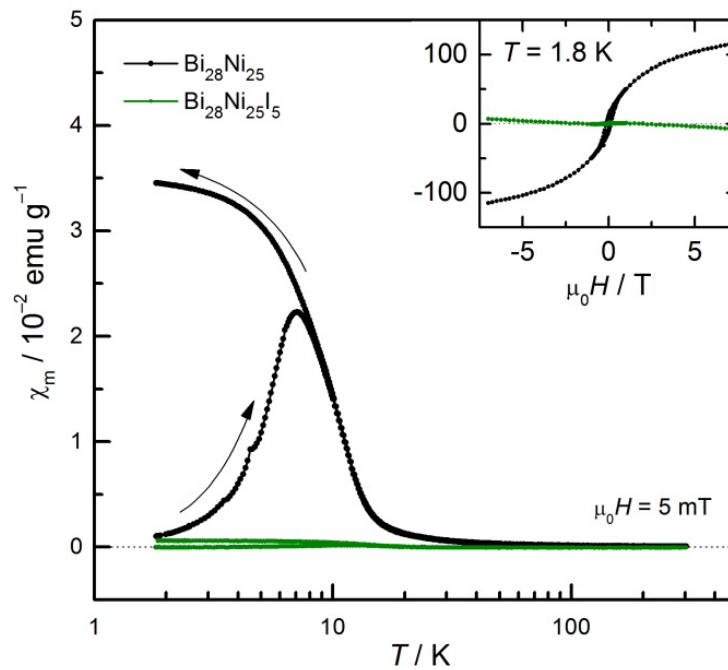


Abbildung A6.2: Temperatur- und Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von pulverförmigem $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$.

A7 Quantenchemische Rechnungen

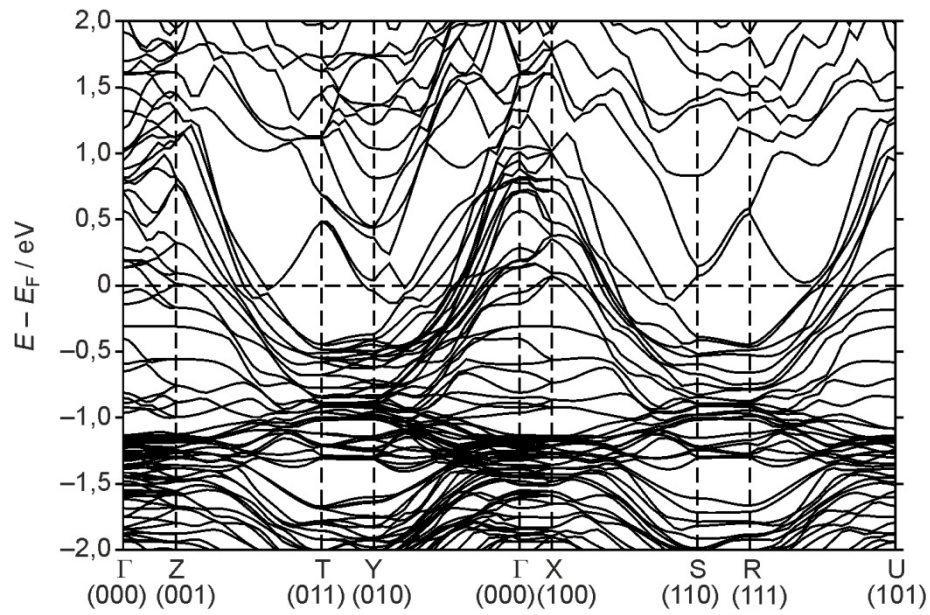


Abbildung A7.1: Bandstruktur für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$.

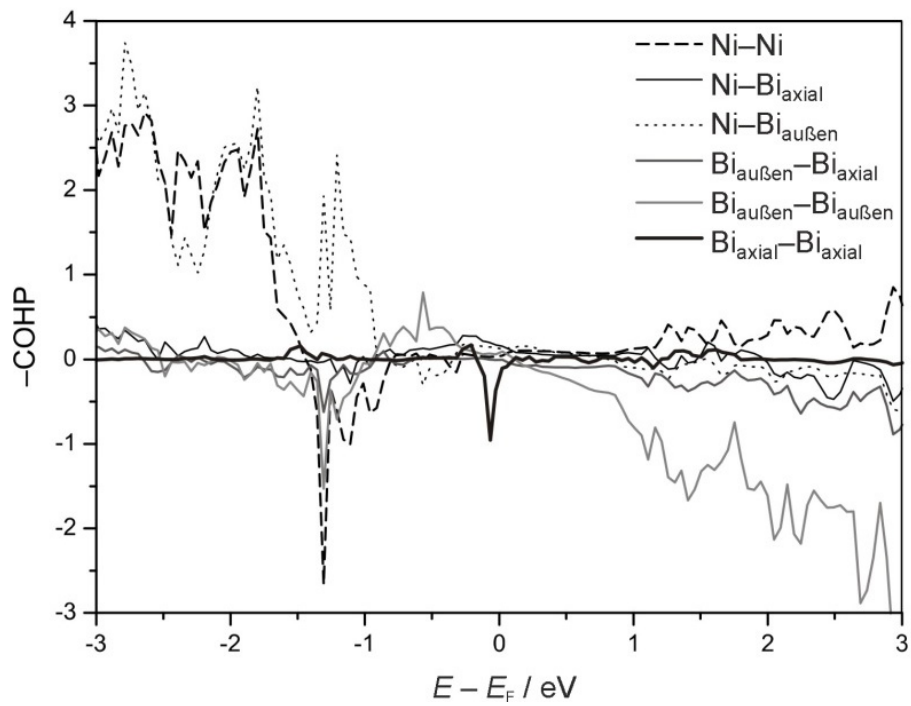


Abbildung A7.2: COHP berechnet für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ auf der Basis des Modells $\text{Bi}_{27,5}\text{Ni}_{25}$.

Tabelle A7.3: Atomkoordinaten verschiedener Strukturmodelle von $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}$ vor und nach der Geometrieoptimierungen auf der Grundlage von DFT-Rechnungen. Die Raumgruppe wurde als unveränderlich angenommen ($P4$ (Nr. 75); $a = b = 977,9(1)$ pm; $c = 420,00(5)$ pm). Die konvergierten Strukturmodelle besitzen im Rahmen des Konvergenzkriteriums der Kräfteoptimierung dieselbe Gesamtenergie ($\Delta E_{\text{gesamt}} = 1,22 \times 10^{-6}$ Hartree).

	Strukturmodell vor Geometrieoptimierung				Strukturmodell nach Geometrieoptimierung			
	x / pm	y / pm	z / pm	h / pm	x / pm	y / pm	z / pm	h / pm
Strukturmodell mit besetztem hohen $[\text{SNi}_{8/2}]$-Antiprisma								
BI1	0,8259(1)	0,3398(1)	0,000(1)		0,8391	0,3386	0,000	
BI2	0,1234(1)	0,3591(1)	0,492(2)		0,1287	0,3521	0,499	
NI1	0,0633(3)	0,1927(3)	-0,006(4)		0,0661	0,1860	0,003	
NI2	0,9103(3)	0,1829(3)	0,484(4)		0,9167	0,1794	0,496	
I	1/2	1/2	0,486(10)		1/2	1/2	0,462	
S	0	0	0,746(4)		0	0	0,748	
gefülltes $[\text{SNi}_{8/2}]$-Antiprismen				214				213
leeres $[\text{SNi}_{8/2}]$-Antiprismen				206				207
Strukturmodell mit unbesetztem hohen $[\text{Ni}_{8/2}]$-Antiprisma								
BI1	0,8259(1)	0,3398(1)	0,000(1)		0,8391	0,3386	0,000	
BI2	0,1234(1)	0,3591(1)	0,508(1)		0,1287	0,3521	0,499	
NI1	0,0633(3)	0,1926(3)	-0,001(4)		0,0661	0,1860	0,003	
NI2	0,9103(3)	0,1828(3)	0,504(4)		0,9167	0,1794	0,496	
I	1/2	1/2	0,490(10)		1/2	1/2	0,464	
S	0	0	0,755(4)		0	0	0,748	
gefülltes $[\text{SNi}_{8/2}]$-Antiprisma				208				213
leeres $[\text{Ni}_{8/2}]$-Antiprisma				212				207

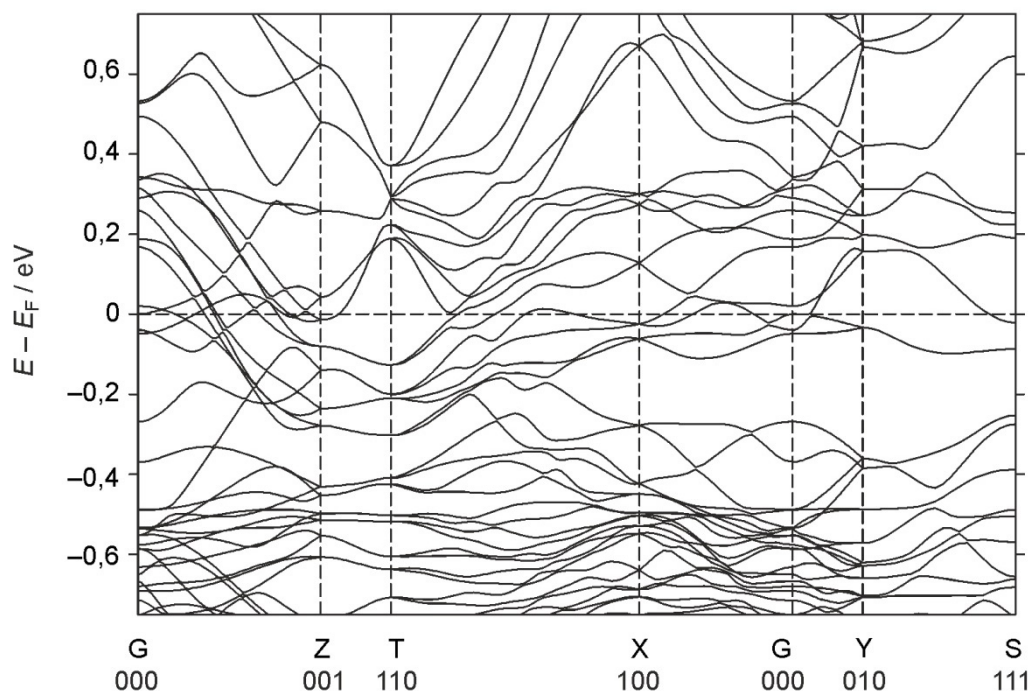


Abbildung A7.4: Bandstruktur für $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ unter der Annahme der der Ausbildung von S_2^{2-} -Hanteln. Das Modell mit S^{2-} zeigt eine ähnliche Bandstruktur.

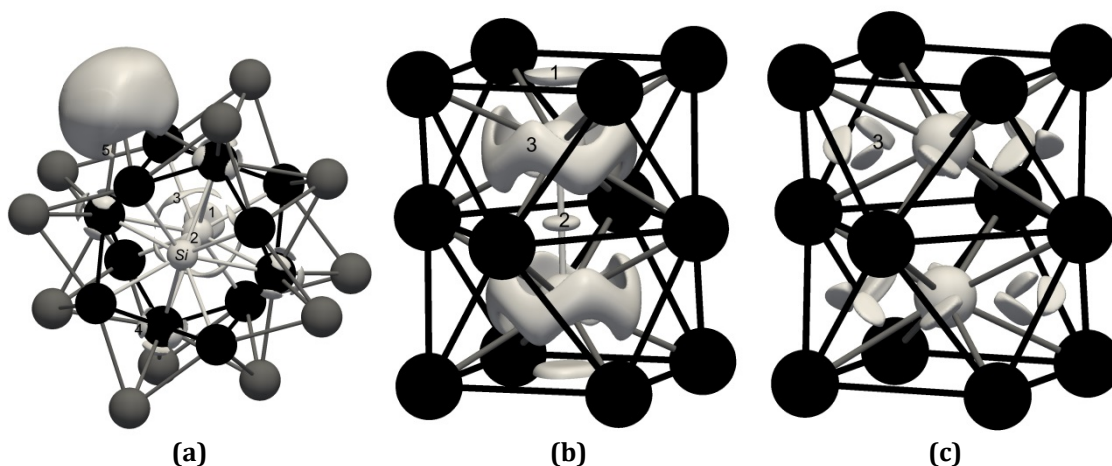


Abbildung A7.5: ELI-D Lokalisierungsdomänen für:

- (a)** $\text{Te}_4\text{Ta}_4\text{Si}$. **1** und **2**: Si-Si Bindungen verschiedener Länge ($\gamma' = 1,23$); **3**: Ta-Si-Multizentrenwechselwirkungen mit Maxima in den Zentren der 3Ta-S-Tetraeder ($\gamma' = 1,26$); **4**: polare Ta-Te-Bindung ($\gamma' = 1,18$); **5**: Strukturierung der äußeren Ta-Schale in der Richtung der vier benachbarten Ta-Atome ($\gamma' = 1,18$);
- (b)** $\text{Te}_4\text{Ta}_4\text{Si}$: **1** und **2**: Si-Si Bindungen verschiedener Länge ($\gamma' = 1,21$); **3** Ta-S-Multizentrenwechselwirkungen ($\gamma' = 1,315$)
- (c)** $\text{Te}_4\text{Ta}_4\text{Fe}$. **3**: Ta-Fe-Multizentrenwechselwirkungen mit Maxima in den Zentren der 2Ta-Fe Dreiecke ($\gamma' = 1,1$); Attraktoren für Fe-Fe-Bindungen wurden nicht gefunden. Attraktoren des Typs **4** und **5** ähneln denen in (c).

Tabelle A7.6: Gitterparameter und Atomkoordinaten des Strukturmodells von $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ (A), das aus der Einkristallstrukturanalyse basierend auf Röntgenbeugungsdaten bestimmt wurde, im Vergleich zu den Werten, die durch Geometrieoptimierungen auf der Grundlage von DFT-Rechnungen ermittelt wurden (B).

	A: $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ Einkristallstrukturanalyse	B: $\text{Bi}_{12}\text{Pt}_3\text{I}_5$ Geometrieoptimierung	$\Delta_{\text{rel}} =$ (B-A) / A
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	(fixiert)
Raumgruppentyp	<i>Fmmm</i> (Nr. 69)	<i>Fmmm</i> (Nr. 69)	(fixiert)
Zellparameter			
<i>a</i> / pm	918,4(7)	912(1)	-0,7 %
<i>b</i> / pm	1584(2)	1578(1)	-0,4 %
<i>c</i> / pm	1750(2)	1721(1)	-1,7 %
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	2546(5)	2477(6)	-2,7 %
<i>Z</i>	4	4	
Atomkoordinaten <i>x, y, z</i>			
Bi1A in 32 <i>p</i>	0,1739(2); 0,1083(1); 0,0956(2)	0,1730; 0,1079; 0,0973	
Bi2A in 16 <i>m</i>	0; 0,2831(2); 0,0942(3)	0; 0,2834; 0,0956	
Pt1A in 4 <i>a</i>	0; 0; 0	0; 0; 0	
Pt2 in 8 <i>e</i>	1/4; 1/4; 0	1/4; 1/4; 0	
I1A in 4 <i>b</i>	0; 1/2; 0	0; 1/2; 0	
I2 in 8 <i>f</i>	1/4; 1/4; 1/4	1/4; 1/4; 1/4	
I3A in 8 <i>i</i>	0; 0; 0,2640(8)	0; 0; 0,2608	

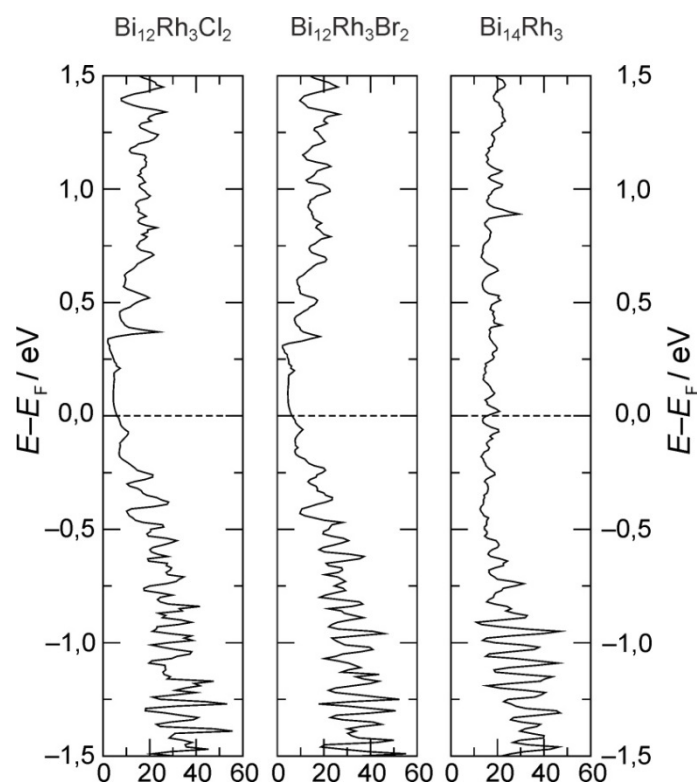


Abbildung A7.6: Zustandsdichten für $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links), $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ (Mitte) und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ (rechts).

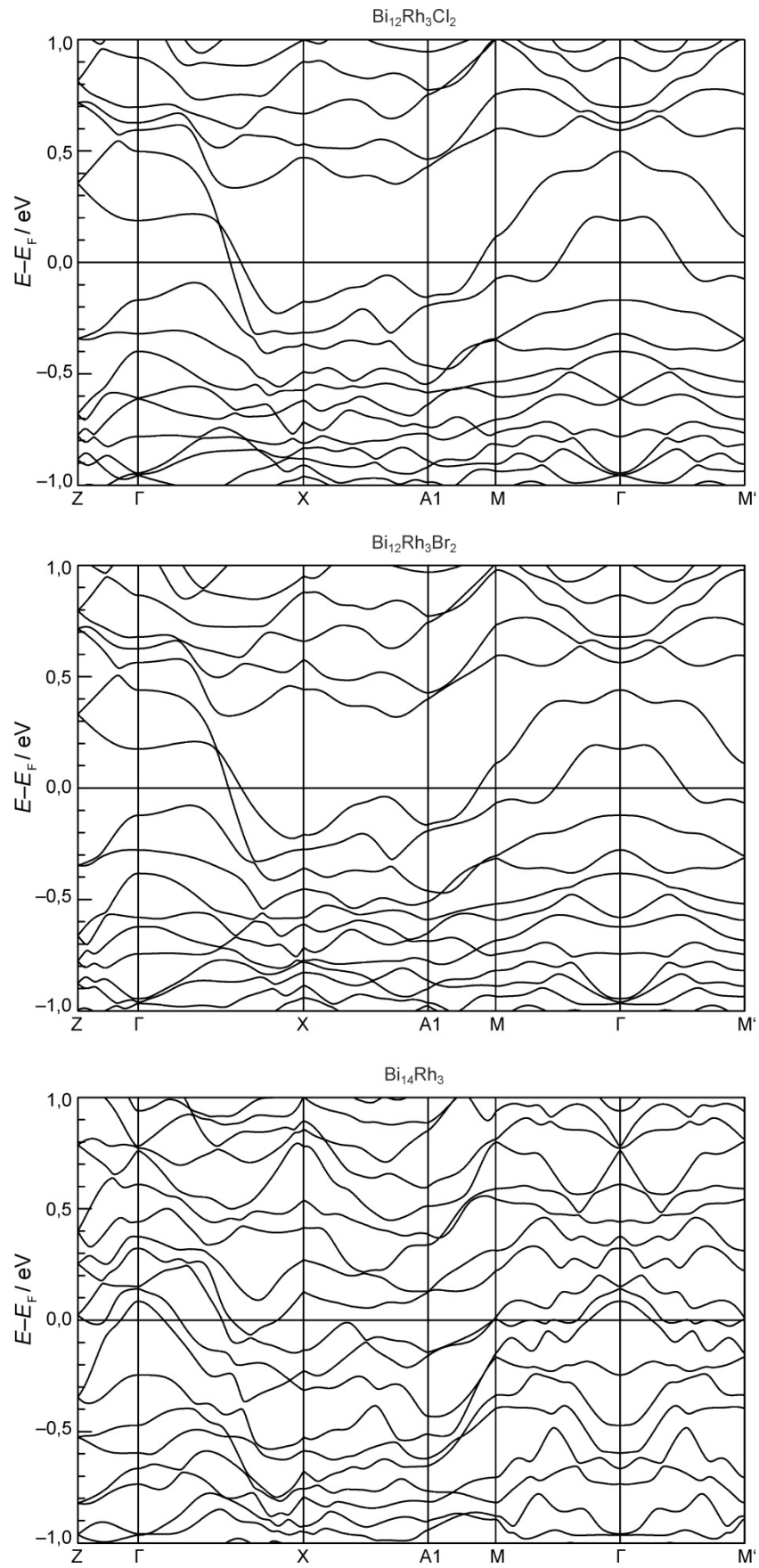


Abbildung A7.7: Elektronische Bandstrukturen in ausgewählten Richtungen für $Bi_{12}Rh_3Cl_2$ (oben), $Bi_{12}Rh_3Br_2$ (Mitte) und $Bi_{14}Rh_3$ (unten).

A8 Thermische Analysen

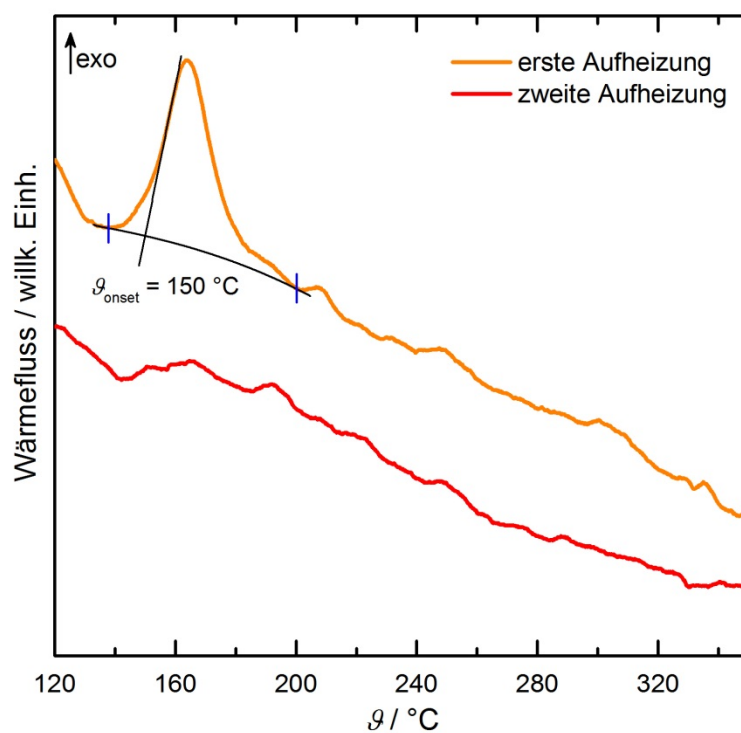


Abbildung A8.1: Thermogramme (DSC) einer Probe von $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$. Die erste Aufheizung (orangefarbene Linie) weist ein exothermes Signal bei $\vartheta_{\text{onset}} = 150(5)\text{ }^\circ\text{C}$ (+10 K/min) auf. Sowohl die Abkühlung als auch die zweite Aufheizung (rote Linie) zeigen keine auffälligen thermischen Effekte.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael Ruck im Zeitraum von Oktober 2010 bis September 2014 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 mit den Änderungen durch die Beschlüsse des Fakultätsrates vom 15.06.2011 und 18.06.2014 an.

Dresden, den 15. September 2014

Martin Kaiser